

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2002-006501

(43)Date of publication of application : 09.01.2002

(51)Int.Cl.

G03F 7/039
C08F220/18
C08F220/22
C08F222/04
C08F232/00
C08K 5/00
C08L 33/06
C08L 33/16
C08L 35/00
C08L 45/00
G03F 7/004
G03F 7/038
H01L 21/027

(21)Application number : 2000-332641

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 31.10.2000

(72)Inventor : KAMIYA YASUNORI

HASHIMOTO KAZUHIKO

MIYA YOSHIKO

INOUE HIROTAKA

(30)Priority

Priority number : 11318116 Priority date : 09.11.1999 Priority country : JP

2000029159 07.02.2000 JP

2000029156 07.02.2000 JP

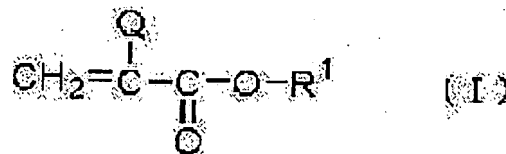
2000119397 20.04.2000 JP

(54) CHEMICAL AMPLIFICATION RESIST COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a resist composition, superior in transmittance to a light of ≤ 170 nm wavelength and suitable particularly for use in F2 excimer laser lithography.

SOLUTION: The chemical amplification resist composition contains a resin binder and a radiation-sensitive compound. The resin binder is alkali-soluble or is made alkali-soluble by chemical changes caused by



the action of the radiation sensitive compound after irradiation and has a polymerization unit, derived from a monomer of formula (I) (where Q is H, methyl or a 1-4C fluoroalkyl; R1 is a 1-14C alkyl which may be substituted by halogen, hydroxyl or an alicyclic ring, or an alicyclic or lactone ring which in turn may be substituted by halogen, hydroxyl or alkyl; and at least one of Q and R1 has at least one fluorine atom).

* NOTICES *

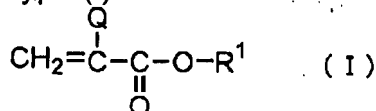
JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] It is alkali fusibility in itself, or this binder resin causes a chemical change by operation of this admiration radiation compound after radiation irradiation, serves as [binder resin and an admiration radiation compound are contained,] alkali fusibility, and it is a bottom type (I).

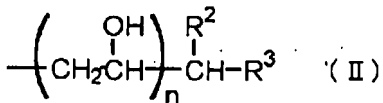


(Q expresses hydrogen, methyl, or the fluoro alkyl of carbon numbers 1-4 among a formula.) The alkyl of the carbon numbers 1-14 by which R1 may be permuted with the halogen, the hydroxyl group, or the alicyclic ring, or the alicyclic ring or lactone ring which may be permuted by the halogen, the hydroxyl group, and the alkyl group is expressed, and at least one side Q and of R1 has at least one fluorine atom. The chemistry magnification mold resist constituent characterized by having the polymerization unit drawn from the monomer shown.

[Claim 2] The constituent according to claim 1 whose Q in a formula (I) is trifluoromethyl.

[Claim 3] The constituent according to claim 1 or 2 that whose R1 in a formula (I) has the hydroxyl group permuted with at least one fluorine it is also the fluoro alkyl of some carbon numbers 1-14.

[Claim 4] Also for having the hydroxyl group permuted with at least one fluorine, the fluoro alkyl of some carbon numbers 1-14 is a bottom type (II).



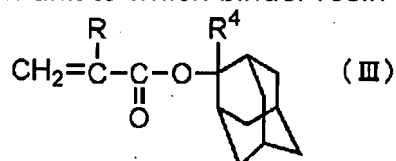
(R2 expresses hydrogen, alkyl, or fluoro alkyl among a formula, R3 expresses fluoro alkyl, and the sum total carbon numbers of R2 and R3 are 1-11.) n expresses 0 or 1. Constituent according to claim 3 which is the radical shown.

[Claim 5] claims 1-4 to which an admiration radiation compound is an activity compound which generates an acid or a base according to an operation of a radiation, and acts on a positive type -- a constituent given in either.

[Claim 6] It is the constituent according to claim 5 which serves as alkali fusibility in an

operation of an acid or a base although it has the radical which binder resin **** in an operation of an acid or a base and is insoluble or refractory to alkali in itself.

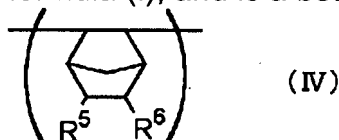
[Claim 7] It adds to the polymerization unit to which binder resin is led from the monomer of a



formula (I), and is a bottom type (III).

It is the constituent according to claim 5 or 6 which is the acid generator in which it has the polymerization unit drawn from the acrylic-acid 2-alkyl-2-adamantyl shown by (in a formula and R express hydrogen or methyl, and R₄ expresses alkyl) (meta), and an admiration radiation compound generates an acid according to an operation of a radiation.

[Claim 8] It adds to the polymerization unit to which binder resin is led from the monomer of a formula (I), and is a bottom type (IV).



in a formula, and R₅ and R₆ -- mutually-independent -- hydrogen and the alkyl of carbon numbers 1-3 -- or the hydroxyalkyl of carbon numbers 1-3, carboxyl, and cyano ***** express radical-COOR₇ (R₇ is alcohol residue) -- R₅ and R₆ -- together -- becoming -C(=O) OC(=O)- The carboxylic anhydride residue shown is formed. [or] claims 5-7 containing the polymerization unit of the alicyclic olefin shown per polymerization of the partial saturation dicarboxylic acid anhydride chosen as a list from a maleic anhydride and itaconic acid anhydride -- a constituent given in either.

[Claim 9] claims 1-4 to which binder resin is alkali fusibility in itself, contains a cross linking agent further, and acts on a negative mold -- a constituent given in either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the chemistry magnification mold resist constituent used for micro processing of a semi-conductor.

[0002]

[Description of the Prior Art] It is so possible that exposure wavelength is theoretically short so that the lithography process which used the resist constituent may usually be adopted as micro processing of a semi-conductor and it may be expressed with the formula of Rayleigh (Rayleigh) of a diffraction limitation in lithography to raise resolution. The exposure light source for lithography used for manufacture of a semi-conductor serves as g line with a wavelength of 436nm, i line with a wavelength of 365nm, a KrF excimer laser with a wavelength of 248nm, and an ArF excimer laser with a wavelength of 193nm to short wavelength every year, and is F2 [with a wavelength of 157nm] as the next-generation exposure light source further. Promising ** of the excimer laser is carried out. Many so-called chemistry magnification mold resists using the catalysis of the acid generated by exposure are used for KrF excimer laser exposure or ArF excimer laser exposure from excelling in sensibility. And F2 Possibility that a chemistry magnification mold resist will be used for excimer laser exposure in respect of sensibility is high.

[0003] The resin of a polyvinyl phenol system has been used for the resist for KrF excimer laser exposure. On the other hand, in order for the resin used for the resist for ArF excimer laser exposure not to have a ring in order to secure the transmission of a resist, and to give dry etching resistance, it is known that what has an alicyclic ring instead of a ring is good. As such alicyclic resin, it is D.C.Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, and 387-398 (1996). Various kinds of things which are indicated are known. Moreover, S.Takechi et al, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol.9, No.3, and 475-487 (1996) Publication number In 9 No. -73173 official report When the polymer or copolymer of methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl is used as resin of a chemistry magnification mold resist While 2-methyl-2-adamantyl **** according to an operation of an acid and acts on a positive type, it is reported that high dry etching resistance, high definition, and the good adhesive property to a substrate are acquired.

[0004] However, the resin used for the resist the conventional KrF excimer laser exposure and for ArF excimer laser exposure is F2 [with a light / 157nm / of with a wavelength of 170nm or less, for example, wavelength,]. Sufficient permeability was not shown to the excimer laser. If permeability is low, it will have a bad influence on many engine performance, such as a profile, contrast, and sensibility.

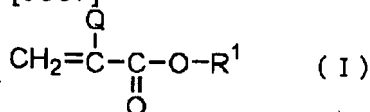
[0005]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Then, it excels in the transmission to light with a wavelength of 170nm or less, and the purpose of this invention is especially F2. It is in offering the resist constituent suitable for excimer laser lithography. this invention persons are F2 [157nm] by using the resin which has the polymerization unit which originates in a specific monomer as resin which constitutes a resist constituent. A header and this invention were completed for the ability of amelioration of the permeability in the wavelength of an excimer laser to be performed.

[0006]

[Means for Solving the Problem] That is, it is alkali fusibility in itself, or binder resin causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, serves as [binder resin and an admiration radiation compound are contained,] alkali fusibility, and this invention is a bottom type (I).

[0007]



[0008] (Q expresses hydrogen, methyl, or the fluoro alkyl of carbon numbers 1-4 among a formula.) The alkyl of the carbon numbers 1-14 by which R1 may be permuted with the halogen, the hydroxyl group, or the alicyclic ring, or the alicyclic ring or lactone ring which may be permuted by the halogen, the hydroxyl group, and the alkyl group is expressed, and at least one side Q and of R1 has at least one fluorine atom. The resist constituent of the chemistry magnification mold which has the polymerization unit drawn from the monomer shown is offered.

[0009]

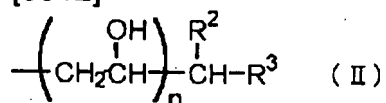
[Embodiment of the Invention] In this invention, at least one of Q and R1 uses the resin which has a polymerization unit originating in the acrylic ester which has at least one fluorine atom (meta) as shown in the above-mentioned formula (I). Although Q expresses hydrogen, methyl, or the fluoro alkyl of carbon numbers 1-4, in the case of three or more carbon numbers, this fluoro alkyl may branch also with the straight chain here. Moreover, although this fluoro alkyl should just have at least one fluorine atom, it is desirable to have two or more fluorine atoms. From acquisition being easy, the thing of a trifluoromethyl radical is realistic.

[0010] Moreover, R1 expresses the alicyclic ring or lactone ring which may be permuted by the alkyl of the carbon numbers 1-14 which may be permuted with the halogen, the hydroxyl group, or the alicyclic ring or the halogen, the hydroxyl group, and the alkyl group. In the case of three or more carbon numbers, the alkyl of the carbon numbers 1-14 which may be

permuted with the halogen, the hydroxyl group, or the alicyclic ring may branch also with the straight chain. As a halogen, a fluorine, chlorine, a bromine, etc. are mentioned here, for example. as an alicyclic ring -- for example, a cyclopentyl ring, a cyclohexyl ring, a bicyclo [2.2.1] heptyl ring, a bicyclo [4.3.0] nonyl ring, a bicyclo [4.4.0] deca nil ring, and tricyclo [-- 5. -- 2.1.02, 6] deca nil ring, an adamantyl ring, etc. are mentioned. Having the hydroxyl group permuted with at least one fluorine especially also has the desirable fluoro alkyl of some carbon numbers 1-14. It is usual that the alkyl group in the alicyclic ring or lactone ring which may be permuted by the halogen, the hydroxyl group, and the alkyl group is a low-grade alkyl group whose carbon number is one to about four. In the case of three or more carbon numbers, you may branch also with the straight chain. As a halogen, the same thing as the above is mentioned, for example, and the same alicyclic ring as the above is mentioned as an alicyclic ring, for example. Moreover, as a lactone ring, a 2-oxo-oxetane 3-IRU ring, a 2-oxooxolane-3-yl ring, a 2-oxo-oxane-3-IRU ring, a 2-OKISEPANON 3-IRU ring, etc. are mentioned, for example.

[0011] When R1 has at least one fluorine atom and the ease of carrying out of acquisition of a monomer (I) is taken into consideration from a commercial scene, R1 is a bottom type (II).

[0012]

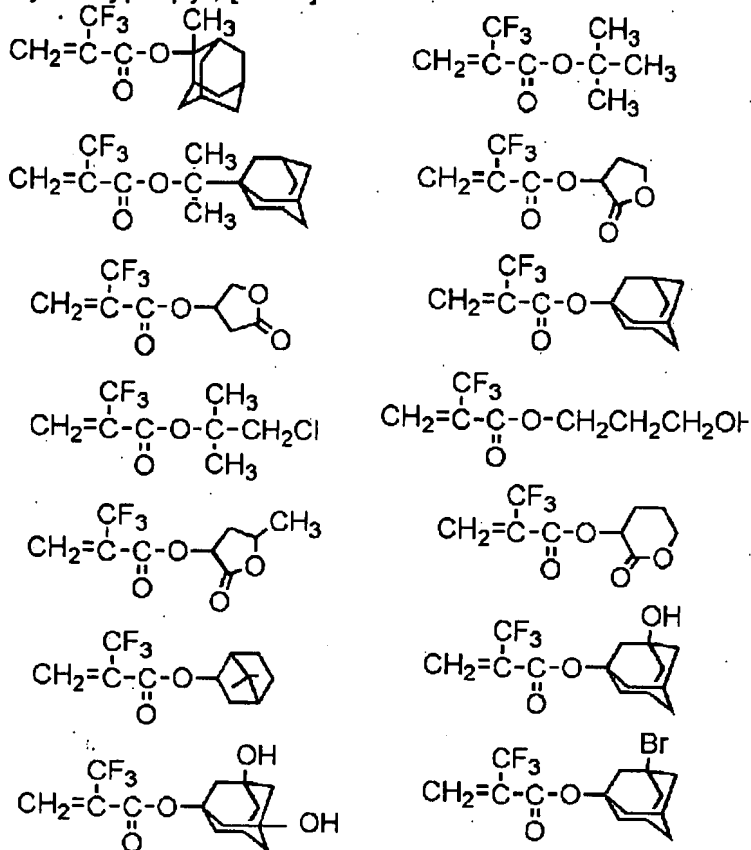


(R2 expresses hydrogen, alkyl, or fluoro alkyl among a formula, R3 expresses fluoro alkyl, and the sum total carbon numbers of R2 and R3 are 1-11.) n expresses 0 or 1. it is -- things are desirable. The alkyl in here and fluoro alkyl may branch also with the straight chain, when a carbon number is three or more. Moreover, although fluoro alkyl should just have at least one fluorine atom, what has two or more fluorine atoms is desirable. Of course, you may be perfluoroalkyl. Moreover, when the hydroxyl group is permuted, as a result of a hydrophilic property's increasing, the concordance to a developer may be improved.

[0013] The following compounds can be mentioned as an example of the acrylic-acid fluoro alkyl shown by the formula (I) (meta).

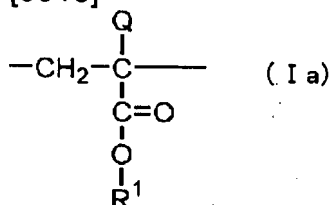
[0014] Acrylic acids 2 and 2, 2-trifluoroethyl, methacrylic acids 2 and 2, 2-trifluoroethyl, Acrylic-acid 1-trifluoromethyl - 2, 2, and 2-trifluoroethyl, Methacrylic-acid 1-trifluoromethyl - 2, 2, and 2-trifluoroethyl, Methacrylic acids 2, 2, and 3, 3-tetrafluoro propyl, methacrylic acids 2, 2, 3, 4, and 4, 4-hexafluoro butyl, acrylic acids 1H and 1H, 11H-eicosa fluoro undecyl, methacrylic acids 1H and 1H, 11H-eicosa fluoro undecyl, [0015] Methacrylic acid 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro-7-methyl octyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro butyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro hexyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro octyl)-2-hydroxypropyl, Methacrylic acid 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl, Acrylic acid 3-(perfluoro-5-methylhexyl)-2-hydroxypropyl, Acrylic acid 3-(perfluoro-7-methyl octyl)-2-hydroxypropyl, Acrylic acid 3-(perfluoro butyl)-2-hydroxypropyl, acrylic acid 3-(perfluoro hexyl)-2-hydroxypropyl, acrylic acid 3-(perfluoro octyl)-2-

hydroxypropyl, [0016]



[0017] Of the polymerization of a monomer shown by such formula (I), the unit shown by the bottom formula (Ia) will be formed.

[0018]



[0019] The inside of a formula, and Q and R^1 It is as having given the definition previously.

[0020] Moreover, the binder resin used for this invention causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound which is alkali fusibility in itself or is later mentioned after radiation irradiation, and serves as alkali fusibility. Generally such a property that is alkali fusibility in itself, or causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali fusibility after radiation irradiation is searched for to an alkali development type chemistry magnification mold resist, can apply the technique known [in / therefore / the chemistry magnification mold resist] from the former, and can give such a property.

[0021] Binder resin is alkali fusibility in itself, or it becomes alkali fusibility according to an operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and it becomes a

positive resist when the radiation irradiation section of the resist film containing the binder resin concerned is removed by alkali development. That is, the positive resist of a chemistry magnification mold carries out alkali solubilization of the radiation irradiation section by carrying out regeneration of an acid or the base while the acid or base generated from the admiration radiation compound in the radiation irradiation section is spread by subsequent heat treatment (post exposure bake) and making it **** protective groups, such as resin. Binder resin is alkali fusibility at a chemistry magnification mold positive resist. In addition to this binder resin and an admiration radiation compound, it has the protective group which may **** according to an operation of an acid or a base. What contains the dissolution retardant used as alkali fusibility after the above-mentioned protective group **** according to an operation of an acid or a base although it has dissolution suppression ability to alkali fusibility binder resin in itself, It has the protective group which binder resin may **** according to an operation of an acid or a base, and although it is insoluble or refractory to alkali in itself, after the above-mentioned protective group **** according to an operation of an acid or a base, there are some which become alkali fusibility.

[0022] On the other hand, binder resin is alkali fusibility, the radiation irradiation section of the resist film containing the binder resin concerned hardens, and it becomes negative resist when the part in which a radiation is not irradiated by alkali development is removed. That is, binder resin is alkali fusibility and, in addition to this binder resin and an admiration radiation component, the negative resist of a chemistry magnification mold contains a cross linking agent, the acid or base generated from the admiration radiation compound in the radiation irradiation section is spread by subsequent heat treatment (post exposure bake), acts on a cross linking agent, and stiffens the binder resin of that radiation irradiation section, and usually carries out alkali insolubilization.

[0023] The alkali fusibility parts in the binder resin used by this invention are the unit which has for example, a phenol frame, the unit which has an alicyclic ring and a carboxyl group in the alcohol side of ester by having an acrylic ester (meta) frame, a unit of unsaturated carboxylic acid, etc., and it deals in them. It is a vinyl phenol unit, an isopropenyl phenol unit, and alicyclic ester of an acrylic acid (meta), and, specifically, a unit, an acrylic-acid (meta) unit, etc. which have a carboxyl group to the alicyclic ring are mentioned. By making comparatively many units of such alkali fusibility exist, the resin itself serves as alkali fusibility. Of course, the unit of alkali insolubility may exist with these units. For example, the resin which has the mixed unit by which some hydroxyl groups of a vinyl phenol unit or an isopropenyl phenol unit were alkyl-ether-ized, The resin which has the mixed unit acquired by copolymerization of a vinyl phenol or an isopropenyl phenol, and other polymerization nature unsaturated compounds, (Meta) The resin which has the mixed unit acquired by copolymerization of the alicyclic ester of an acrylic acid and an acrylic acid (meta) is alkali soluble as a whole, and it can turn into resin which is alkali fusibility in itself which is specified by this invention.

[0024] the part which have such a property on the other hand when use as a binder the resin which become alkali fusibility according to an operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation , although it be insoluble or refractory to alkali in itself -- for example , although it have dissolution suppression ability to an alkali developer per alkali fusibility like the

unit which have the phenol frame illustrated previously , or the unit which have a carboxyl group , it introduce and deal in the protective group which may **** according to an operation of an acid or a base . Although it has dissolution suppression ability to an alkali developer, unstable radicals can be various well-known protective groups to an acid or a base.

[0025] An acid is received although it has dissolution suppression ability to an alkali developer. As an unstable radical For example, the radical which the 4th class carbon like tert-butyl, tert-butoxycarbonyl, and tert-butoxy carbonylmethyl combines with an oxygen atom; Tetrahydro-2-pyranyl, A tetrahydro-2-furyl, 1-ethoxyethyl, 1-(2-methyl propoxy) ethyl, 1-(2-methoxyethoxy) ethyl, 1-(2-acetoxyethoxy) ethyl, The radical of an acetal mold like 1-[2-(1-adamantyloxy) ethoxy] ethyl and 1-[2-(1-adamantane carbonyloxy) ethoxy] ethyl; 3-oxocyclohexyl, The residue of a non-aromatic ring compound like 4-methyl tetrahydro-2-pyrone-4-IRU (led from mevalonic lactone) and 2-alkyl-2-adamantyl etc. is mentioned. These radicals will permute by the hydrogen of a phenolic hydroxyl group, or the hydrogen of a carboxyl group. these protective groups perform a well-known protective group installation reaction to the alkali fusibility resin which has a phenolic hydroxyl group or a carboxyl group -- or it can introduce into resin by performing copolymerization which makes one monomer the unsaturated compound which has such a radical.

[0026] On the other hand, as an example of an unstable radical, the radical of an alkyl carver mate or a cycloalkyl carver mate system is mentioned to a base. The resin which specifically has a phenol frame and has the unit with which a part of the phenolic hydroxyl group was replaced by the alkyl carbamoyloxy radical or the cycloalkyl carbamoyloxy radical can turn into such type binder resin.

[0027] Except when it has the radical which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali fusibility into binder resin in this invention after the polymerization unit which has an alkali fusibility radical in the monomer shown by said formula (I), or radiation irradiation The polymerization unit which has the radical which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali fusibility after the polymerization unit which has an alkali fusibility radical which was explained above, or radiation irradiation is made to exist in addition to the polymerization unit drawn from the monomer shown by said formula (I). In that case, this resin is manufactured by performing copolymerization considering the polymerization nature unsaturated compound which makes one monomer the monomer shown by the formula (I), and has an alkali fusibility radical, or has the radical which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and serves as alkali fusibility after radiation irradiation as another monomer. The copolymerization itself can be performed according to a conventional method, for example, it dissolves each monomer into a suitable solvent, to the bottom of existence of a polymerization initiator, starts a polymerization and should just advance a reaction. Moreover, when it embellishes the hydroxyl group in the unit of a vinyl phenol or an isopropenyl phenol with the radical from which it is desorbed according to an operation of an admiration radiation compound after alkyl or radiation irradiation, for example, after carrying out copolymerization of the monomer, vinyl phenol, or isopropenyl phenol shown by the formula (I), it is common to embellish the hydroxyl group of a vinyl phenol unit or an isopropenyl phenol unit.

[0028] By incorporating the polymerization unit drawn from the monomer of a formula (I) into binder resin, this resin is F2 [with a light / 157nm / of with a wavelength of 170nm or less, for example, wavelength,]. It becomes the thing excellent in the permeability to an excimer laser. Therefore, what is necessary is for the polymerization unit drawn from the monomer of a formula (I) to be able to attain such engine performance, and just to make it exist in the range which resin itself is alkali fusibility or serves as alkali fusibility according to an operation of an admiration radiation compound after radiation irradiation. What is necessary is just to choose suitably from the range of about 10-100 mol % the rate of the polymerization unit drawn from the monomer of a formula (I) among the whole resin generally, although based also on the class and type of a resist.

[0029] By making comparatively many units of alkali fusibility exist, the resin itself serves as alkali fusibility. Combining a dissolution retardant and an admiration radiation compound, the binder resin whose itself is alkali fusibility can be made into a positive resist, and can be made into negative resist combining a cross linking agent and an admiration radiation compound.

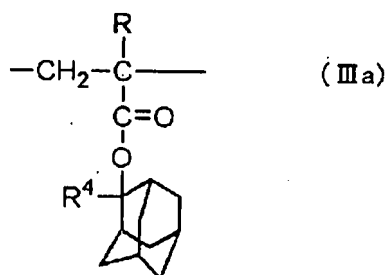
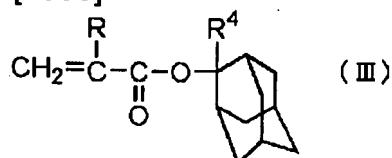
[0030] Although the dissolution retardant used when using alkali fusibility resin itself as a binder and considering as a positive resist has dissolution suppression ability to an alkali developer, it is the compound protected by the radical which **** according to an operation of an acid or a base, and deals in the phenolic hydroxyl group of a phenol system compound. As a radical which **** according to an operation of an acid, a tert-butoxycarbonyl radical will be mentioned and this will permute by the hydrogen of a phenolic hydroxyl group, for example. In the dissolution retardant which has the radical which **** according to an operation of an acid, it is 2 and 2-bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl) propane, bis(4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl) sulfone, 3, and 5-screw (4-tert-butoxycarbonyloxy phenyl). - A 1, 1, and 3-trimethyl indan etc. is included. On the other hand, as a radical which **** according to an operation of a base, the radical of an alkyl carver mate or a cycloalkyl carver mate system is mentioned, and the compound which replaced the phenolic hydroxyl group by the alkyl carbamoyloxy radical or the cycloalkyl carbamoyloxy radical can serve as a dissolution retardant which has the radical which **** according to an operation of a base, for example. When using such a dissolution retardant, it is convenient to include in a binder component and to take into consideration with binder resin.

[0031] The cross linking agent used when using alkali fusibility resin itself as a binder and considering as negative resist should just make binder resin construct a bridge according to an operation of an acid or a base. Generally a cross linking agent causes crosslinking reaction by operation of an acid, and the compound which usually has a methylol radical in many cases, or its alkyl ether object is used. As an example, a hexa methylol melamine, a PENTA methylol melamine, A methylol-ized melamine like a tetra-methylol melamine, a hexamethoxy methyl melamine, a pentamethoxy methyl melamine, and a tetramethoxy methyl melamine, or its alkyl ether object, Methylol-ized benzoguanamine like tetra-methylol benzoguanamine, tetramethoxymetyl benzoguanamine, and trimethoxy methyl benzoguanamine, or its alkyl ether object, 2 and 6-bis(hydroxymethyl)-4-methyl phenol or its alkyl ether object, 4-tert-butyl -2, a 6-bis(hydroxymethyl) phenol, or its alkyl ether object, 5-ethyl -1, 3-bis(hydroxymethyl) perhydro-1,3,5-triazine-2-ON (common-name N-ethyl dimethylol triazon), or its alkyl ether object, N and

N-dimethylolurea or its dialkyl ether object, 3, 5-bis(hydroxymethyl) perhydro - 1, 3, and 5-OKISA diazine-4-ON (common-name uronic dimethylol) or its alkyl ether object, Tetra-methylol glyoxal diureine or its tetramethyl ether object is mentioned.

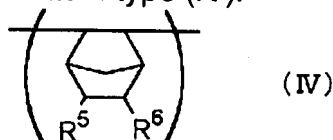
[0032] The binder resin which has the unit which causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and becomes alkali fusibility on the other hand, and the unit drawn from the monomer of a formula (I) can be made into a positive resist combining an admiration radiation compound. It can become the unit from which the inside of a monomer of a formula (I) itself starts a chemical change according to an operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and it becomes alkali fusibility. What has the polymerization unit drawn from acrylic-acid (meta) 2-alkyl-2-adamanthyl after radiation irradiation also in the unit which causes a chemical change by operation of an admiration radiation compound, and becomes alkali fusibility is excellent in respect of resolution or dry etching resistance. (Meta) Acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl is specifically a bottom type (III). It can express and the unit of a bottom type (IIIa) will be formed of the polymerization of that.

[0033]



[0034] R expresses hydrogen, methyl, or the fluoro alkyl of carbon numbers 1-4 among a formula, and it is R4. Alkyl is expressed. R4 Although it is advantageous that it can be about one to eight carbon number, and is usually a straight chain as for the alkyl expressed, in the case of three or more carbon numbers, you may branch. Concrete R4 If it carries out, methyl, ethyl, propyl, isopropyl, butyl, etc. are mentioned. Since 2-alkyl-2-adamanthyl **** according to an operation of an acid per polymerization of acrylic-acid 2-alkyl-2-adamanthyl shown by the formula (IIIa) (meta), the resin which has this unit is applicable to the positive resist which used the acid generator as an admiration radiation compound.

[0035] Binder resin adds to the polymerization unit to which a formula (I) is led, and it is a bottom type (IV).



in a formula, and R5 and R6 -- mutually-independent -- hydrogen and the alkyl of carbon numbers 1-3 -- or the hydroxyalkyl of carbon numbers 1-3, carboxyl, and cyano ***** express radical-COOR7 (R7 is alcohol residue) -- R5 and R6 -- together -- becoming -C(=O) OC(=O)-. The carboxylic anhydride residue shown is formed. [or] It is effective to contain the polymerization unit of the alicyclic olefin shown per polymerization of the partial saturation dicarboxylic acid anhydride chosen as a list from a maleic anhydride and itaconic acid anhydride, especially when raising dry etching resistance.

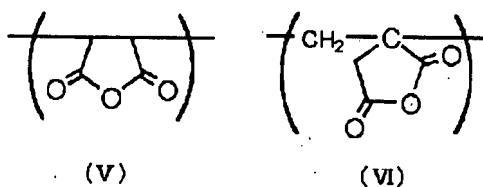
[0036] Mutually-independent, for hydrogen, the alkyl of carbon numbers 1-3, the hydroxyalkyl of carbon numbers 1-3, carboxyl, and cyano ***** , radical-COOR7 (R7 is alcohol residue) is expressed, or R5 and R6 become together, and R5 and R6 in a formula (IV) are -C(=O) OC(=O). - The carboxylic anhydride residue shown can also be formed. As an example in case R5 and/or R6 are alkyls, methyl, ethyl, propyl, etc. are mentioned and hydroxymethyl, 2-hydroxyethyl, etc. are mentioned as an example in the case of similarly being hydroxyalkyl. When R5 and/or R6 are radical-COOR(s)7, carboxyl serves as ester, with a carbon number of about one to eight which may be permuted alkyl, 2-oxoxolan-3-, or -4-IRU etc. can be mentioned as alcohol residue equivalent to R7, for example, and a hydroxyl group, alicyclic hydrocarbon residue, etc. are mentioned here as a substituent of alkyl. then, as an example in the case of being the carboxylate residue R5 and/or R6 are indicated to be by -COOR7 Methoxycarbonyl, ethoxycarbonyl, 2-hydroxy ethoxycarbonyl, tert-butoxycarbonyl, 2-oxoxolan-3-yloxycarbonyl, 2-oxoxolan-4-yloxycarbonyl, 1 and 1, 2-trimethyl propoxy carbonyl, 1-cyclohexyl-1-methylethoxy carbonyl, 1 -(4-methylcyclohexyl)- 1-methylethoxy carbonyl, 1 -(1-adamanthyl)- 1-methylethoxy carbonyl etc. is mentioned.

[0037] Moreover, as a monomer for leading per polymerization of the alicyclic olefin shown by the formula (IV), the following compounds can specifically be mentioned.

[0038] 2-norbornene 2-hydroxy-5-norbornene 5-norbornene-2-carboxylic-acid 5-norbornene-2-carboxylic-acid methyl 5-norbornene-2-carboxylic-acid-t-butyl 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 1-cyclohexyl-1-methylethyl, A 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(4-methylcyclohexyl)-1-methylethyl, A 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(4-hydroxy cyclohexyl)-1-methylethyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 1-methyl-1-(4-oxocyclohexyl) ethyl, A 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-(1-adamanthyl)-1-methylethyl, 5-norbornene-2-carboxylic-acid 1-methylcyclohexyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl, 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 2-ethyl-2-adamanthyl 5 - Norbornene-2-carboxylic-acid 2-hydroxy-1-ethyl, a 5-norbornene-2-methanol, 5-norbornene -2, 3-dicarboxylic acid anhydride, etc.

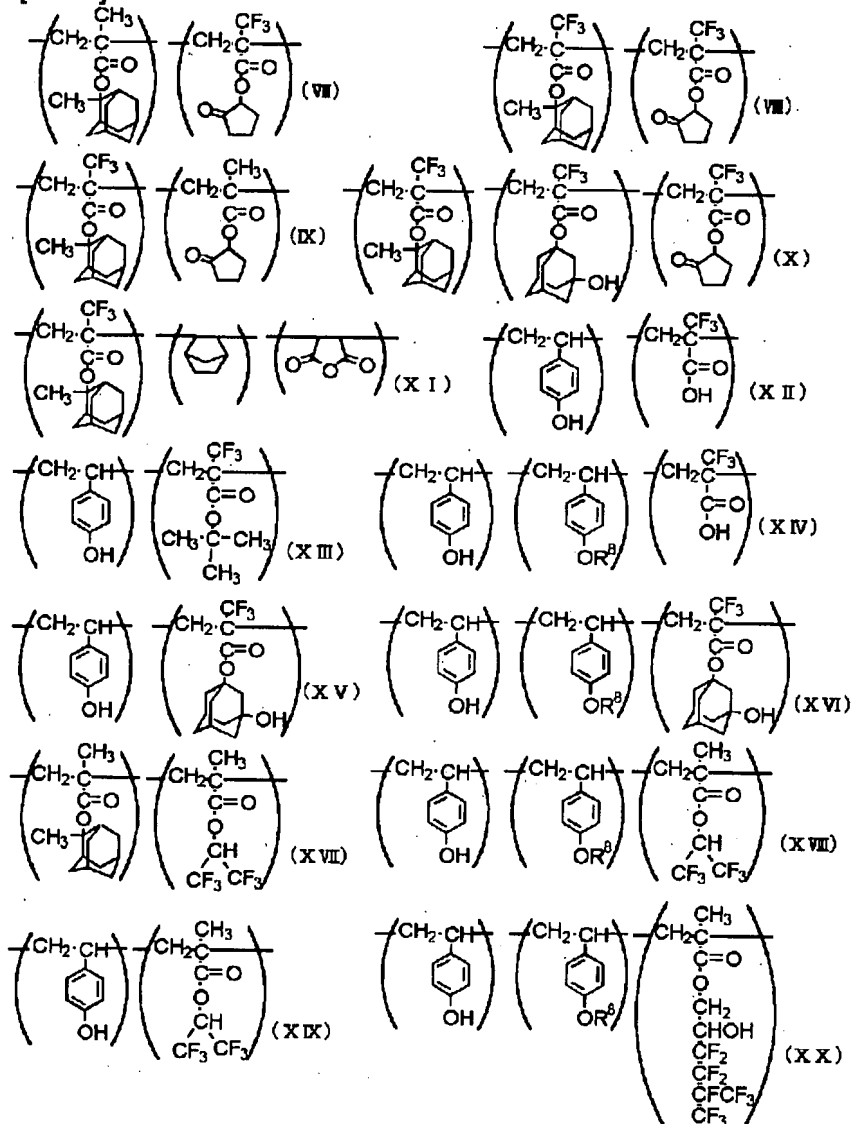
[0039] It is chosen out of the polymerization unit of a maleic anhydride, and the polymerization unit of itaconic acid anhydride, and the polymerization unit of a partial saturation dicarboxylic acid anhydride is a bottom type (V), respectively. And a bottom type (VI) can show. As a monomer for leading per polymerization of ***** , a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, etc. are specifically mentioned.

[0040]

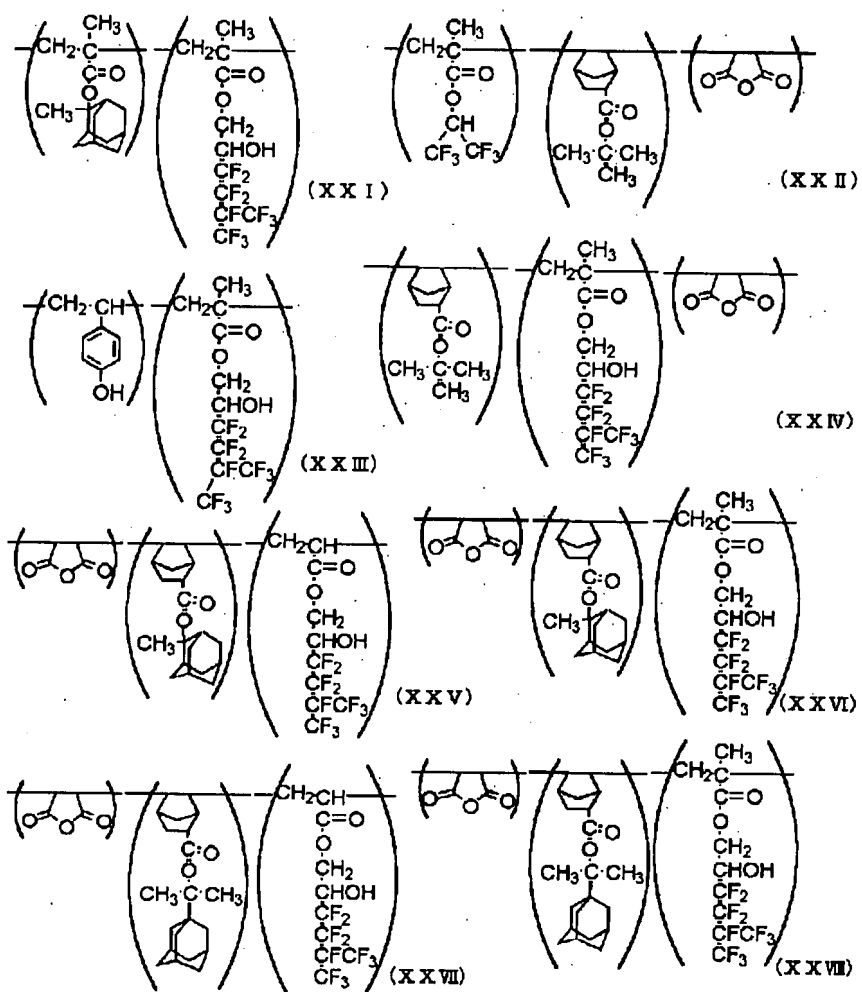


[0041] The polymerization unit drawn from the monomer of a formula (I) is incorporated, and when some typical examples are given about the binder resin which itself is alkali fusible, or causes a chemical change by operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and serves as alkali fusible, there are some which have each unit shown by the following formula (VII) - (XXVIII).

[0042]



[0043]



[0044] The inside of a formula, and R8 The protective group of a hydroxyl group is expressed. The protective groups of a hydroxyl group here are various kinds of radicals illustrated as the alkyl explained previously and a radical which **** according to an operation of an acid or alkali, and it deals in them.

[0045] The chemistry magnification mold resist which are the above alkali fusibility or uses as a binder the resin which can serve as alkali fusibility contains the admiration radiation compound disassembled according to an operation of a radiation. Although binder resin is alkali fusibility, and it has the case where it is made to act on a positive type, and the radical which binder resin **** according to an operation of an acid using the compound which has the radical which **** according to an operation of an acid as a dissolution retardant and is insoluble or refractory to alkali in itself When becoming alkali fusibility and making it act on a positive type after the radical which **** according to an operation of an acid ****, the acid generator which generates an acid according to an operation of a radiation is used as an admiration radiation compound. Moreover, binder resin is alkali fusibility, and in the case of the negative resist containing a cross linking agent, in many cases since a cross linking agent causes crosslinking reaction by operation of an acid, as an admiration radiation compound, an acid generator is used too. The base generating agent which binder resin is alkali fusibility on the other hand, and generates a base according to an operation of a radiation as an admiration radiation

compound when making it act on a positive type using the compound which has the radical which **** according to an operation of a base as a dissolution retardant, or when it has the radical which binder resin **** according to an operation of a base and makes it act on a positive type is used.

[0046] the acid generator as an admiration radiation compound -- the matter itself -- or they can be various kinds of compounds which generate an acid by irradiating a radiation in the resist constituent containing the matter. For example, onium salt, alkyl halide triazine compound, a disulfon system compound, the compound that has a diazomethane sulfonyl frame, a sulfonate system compound, etc. are mentioned. The example of such an acid generator is shown below.

[0047] Onium salt: Diphenyliodonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenyl phenyliodonium Trifluoromethane sulfonate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium Tetrafluoroborate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium Hexafluorophosphate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium Hexafluoroantimonate, Bis(4-tert-buthylphenyl) iodonium Trifluoromethane sulfonate, a screw (4-t-buthylphenyl iodonium camphor sulfonate --) Triphenylsulfonium Hexafluorophosphate, triphenylsulfonium Hexafluoroantimonate, Triphenylsulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-methoxyphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 2, 4, 6-trimethyl phenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-tert-buthylphenyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluorophosphate, 4-phenylthiophenyl diphenyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Hexafluoroantimonate, 1-(2-naphthylmethyl)thiolanium Trifluoromethane sulfonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Hexafluoroantimonate, 4-hydroxy-1-naphthyl dimethyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate etc.

[0048] Alkyl halide triazine compound : The 2-methyl -4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2, 4, 6-tris (trichloromethyl)-1,3,5-triazine, The 2-phenyl -4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-chlorophenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxyphenyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy-1-naphthyl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-([Benzod] [1, 3] dioxolane-5-IRU)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-methoxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4, 5-trimethoxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(3, 4-dimethoxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2, 4-dimethoxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(2-methoxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-butoxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, 2-(4-pentyloxy styryl)-4, 6-bis(trichloromethyl)-1,3,5-triazine, etc.

[0049] Disulfon system compound: Diphenyl Disulfon, G p-tolyl Disulfon, phenyl p-tolyl Disulfon, phenyl p-methoxyphenyl Disulfon etc.

[0050] The compound which has a diazomethane sulfonyl frame: Bis(phenyl sulfonyl) diazomethane, bis(4-chlorophenyl sulfonyl) diazomethane, bis(p-tolyl sulfonyl) diazomethane, bis(4-tert-buthylphenyl sulfonyl) diazomethane, bis(2, 4-xylyl sulfonyl) diazomethane, bis(cyclohexyl sulfonyl) diazomethane, diazomethane (phenyl (benzoyl) sulfonyl), etc.

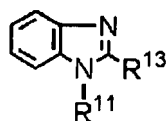
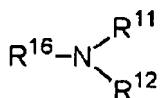
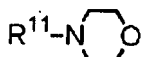
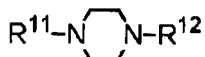
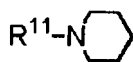
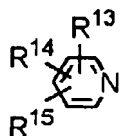
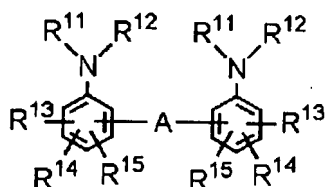
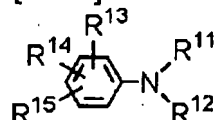
[0051] Sulfonate system compound: 1-benzoyl-1-phenylmethyl P-toluene sulfonate (common-

name benzoin tosylate), 2-benzoyl-2-hydroxy-2-phenylethyl P-toluene sulfonate (common-name alpha-methylol benzoin tosylate), 1, 2, 3-benzene Trier Tris methanesulfonate, 2, 6-dinitro benzyl P-toluene sulfonate, 2-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, 4-nitrobenzyl P-toluene sulfonate, N-(phenylsulfonyloxy)succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)succinimide, N-(butyl sulfonyloxy) succinimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) succinimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)phtalimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)-5-norbornene -2, 3-dicarboxyimide, N-(trifluoromethyl sulfonyloxy)naphthalimide, N-(10-camphor sulfonyloxy) North America Free Trade Agreement RUIMIDO, etc.

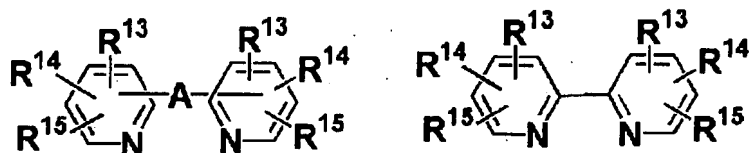
[0052] the base generating agent as an admiration radiation compound -- the matter itself -- or they can be various kinds of compounds which generate a base by irradiating a radiation in the resist constituent containing the matter. As the example, it is 2-nitrobenzyl. A cyclohexyl carver mate, 2, 6-dinitro benzyl A cyclohexyl carver mate, a HORUMU anilide, hydroxylation triphenylsulfonium, etc. are mentioned. An operation of a radiation decomposes and these compounds generate an amine and a hydroxyl anion.

[0053] Moreover, when it is known that the performance degradation by deactivation of the acid generally accompanied by the basic compound, especially the basic nitrogen-containing organic compound, for example, amines, every length after radiation irradiation by adding as a quencher in the resist constituent of the chemistry magnification mold using an acid generator will be improvable and it uses an acid generator as an admiration radiation compound also in this invention, it is desirable to blend such a basic compound. As a concrete example of the basic compound used for a quencher, a thing as shown by each following formula is mentioned.

[0054]



[0055]



[0056] The alkyl by which R11 and R12 may be permuted with hydrogen and a hydroxyl group mutually-independent among the formula, Cycloalkyl or aryl is expressed. R13, R14, and R15 mutually-independent Hydrogen, the alkyl which may be permuted with the hydroxyl group, cycloalkyl, aryl, or ARUKOKISHI is expressed. R16 expresses the alkyl or cycloalkyl which may be permuted with the hydroxyl group, and A expresses alkyl, alkylene, carbonyl, imino ** disulfide, a sulfide, or secondary amine. It can be about one to six carbon number, respectively, alkoxy ** expressed with the alkyl expressed with R11-R16, and R13-R15 and the cycloalkyl expressed with R11-R16 can be about five to ten carbon numbers, and the aryl expressed with R11-R15 can be about six to ten carbon number. Moreover, the alkylene expressed with A can be about one to six carbon number, and may branch also with the straight chain.

[0057] Furthermore, the hindered amine compound which has a piperidine frame which is indicated by JP,11-52575,A can also be made into a quencher.

[0058] As for the resist constituent of this invention, it is desirable to contain about 60 - 99.9 % of the weight and an admiration radiation compound for a binder component on the basis of the amount of total solids in about 0.1 - 20% of the weight of the range. It is a positive resist, and when using a dissolution retardant, it is appropriate among the above-mentioned binder components to contain on the basis of the amount of total solids of a resist constituent in about 5 - 40% of the weight of the range as a number. In the case of negative resist, similarly, it is appropriate to contain a cross linking agent on the basis of the amount of total solids of a resist constituent in about 1 - 30% of the weight of the range. When binder resin serves as alkali fusibility according to an operation of the admiration radiation compound after radiation irradiation, and acts on a positive type and most resist constituents are occupied with binder resin and an admiration radiation compound, it is appropriate for the amount of binder resin to make it become about 80 % of the weight or more on the basis of the amount of total solids in a constituent. Moreover, an admiration radiation compound is an acid generator, and when using a basic compound as a quencher, similarly it is desirable to contain on the basis of the total-solids weight of a resist constituent in about 0.01 - 1% of the weight of the range. This constituent can also carry out little content of various kinds of additives, such as a sensitizer, other resin, a surfactant, a stabilizer, and a color, again if needed.

[0059] Each above-mentioned component usually serves as resist liquid in the condition of having dissolved in the solvent, and the resist constituent of this invention is applied on bases, such as a silicon wafer, according to conventional methods, such as spin coating. The solvent used here dissolves each component and has a suitable rate of drying, and after a solvent evaporates, the solvent generally used in this field can use it that what is necessary is just what gives a uniform and smooth paint film. For example, the ester like the glycol ether ester like ethylcellosolve acetate, methyl-cellosolve acetate, and propylene-glycol-monomethyl-ether

acetate, ether like diethylene-glycol wood ether, ethyl lactate, butyl acetate, amyl acetate, and pyruvic-acid ethyl, an acetone, methyl isobutyl ketone, 2-heptanone and the ketones like a cyclohexanone, and the cyclic ester like gamma-butyrolactone can be mentioned. These solvents are independent, respectively, or can be combined two or more sorts and can be used.

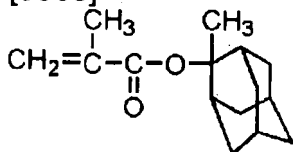
[0060] It is applied on a base, and exposure processing for patterning is performed, and after performing heat-treatment for subsequently promoting a deprotection radical reaction or crosslinking reaction, negatives are developed by the dried resist film with an alkali developer. Although the alkali developers used here can be various kinds of alkaline water solutions used in this field, generally the water solution of tetramethylammonium hydroxide or trimethylammonium (2-hydroxyethyl) hydroxide (common-name choline) is used in many cases.

[0061]

[Example] Next, although an example is given and this invention is explained still more concretely, this invention is not limited at all by these examples. The section in an example is weight criteria as long as there is no special mention. Moreover, weight average molecular weight is the value calculated by the gel permeation chromatography by using polystyrene as a reference standard.

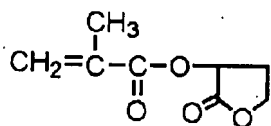
[0062] Example of monomer composition 1 (composition of methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl) 2-methyl-2-ADAMANTA Norian 83.1g and triethylamine 101g were taught, 200g methyl isobutyl ketone was added, and it considered as the solution. Methacrylic-acid chloride 78.4g (it is 1.5-mol twice to 2-methyl-2-ADAMANTA Norian) was dropped there, and it stirred at the room temperature after that for about 10 hours. The sodium bicarbonate water solution washed the organic layer 5% of the weight after filtration, and it rinsed twice continuously. After condensing an organic layer, vacuum distillation was carried out and the methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl shown by the degree type was obtained.

[0063]



[0064] 100g of example of monomer composition 2 (composition of alpha-meta-KURIRO yloxy-gamma-butyrolactone) alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone and 104.4g (it is 2.0-mol twice to alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone) of methacrylic acids were prepared, twice [3 weight] as many methyl isobutyl ketone as alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone was added, and it considered as the solution. Triethylamine 183.6g (it is 3.0-mol twice to alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone) was dropped there, and it stirred at the room temperature after that for about 10 hours. The sodium bicarbonate water solution washed the organic layer 5% of the weight after filtration, and it rinsed twice continuously. The organic layer was condensed and the alpha-meta-KURIRO yloxy-gamma-butyrolactone shown by the degree type was obtained.

[0065]



[0066] Example of resin composition (A1)

They are acquisition] 5.81g and 2-(2-methyladamantan) methacrylic acid in 2-trifluoro methylacrylic acid [Kanto Chemistry to the 100mL three-neck flask equipped with a magnetic stirring child, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing. Ester 9.72g and methyl-isobutyl-ketone 10.5g were added, after performing a nitrogen purge, the temperature up was carried out to 80 degrees C, and the solution which dissolved azobisisobutyronitril 0.34g in methyl-isobutyl-ketone 10g was dropped over 30 minutes. It was kept warm for 8 hours, keeping at 80 degrees C after that. After cooling this reaction mixture to 30 degrees C, it was dropped having triethylamine 7.5 bet it for 1 hour. 8.56g of alpha-BUROMO-gamma-butyrolactone was dropped over 2 hours at 35-45 degrees C after that. The reaction was performed for 8 hours, keeping at 45 degrees C. It filtered after that and filtrate was rinsed 6 times. It was dropped at methanol water 65%, and depositing resin was filtered, it dried [2-heptanone after concentration was added and the organic layer after rinsing was condensed, and], and resin A1 was obtained. 14.05g of ****.

[0067] The example of resin composition (A2)

It is t-butyl to the 100mL three-neck flask equipped with a magnetic stirring child, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing. 5-norbornene-2-carboxylate 15.54g, 7.84g of maleic anhydrides, methacrylic acid Hexafluoro isopropyl 9.44g and methyl-isobutyl-ketone 22g were taught. After performing a nitrogen purge, the temperature up was carried out to 80 degrees C, and the solution which dissolved azobisisobutyronitril 0.82g in methyl-isobutyl-ketone 11g was dropped over 30 minutes. It was kept warm for 8 hours, keeping at 80 degrees C after that. The resin solution was obtained by filling methanol 250g and the mixed solution of 100g of water with reaction mixture after that, dissolving in propylene glycol methyl ether acetate, and condensing depositing resin. 64.55g of ****. 21.40% of solid content. Let this be resin A2.

[0068] It is 2-methyl adamanthyl to 100ml three-neck flask equipped with the example (A3) cooling pipe of resin composition, the thermometer, the magnetic stirring child, and the dropping funnel. Bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2-carboxylate (NB-2MAd) 8.59g, maleic-anhydride (MA) 2.94g, 3-(perfluoro-3-methylbutyl)-2-hydroxypropyl Acrylate (TFMC70OHAA) 5.97g and 4-methyl-2-pentanone 10g were carried out, it was crowded, and the nitrogen purge was performed. A temperature up is carried out to 80 degrees C after that, and it is 4-methyl-2-pentanone. azobisuisobutironitoriru 0.31g dissolved in 7g was dropped over 30 minutes. It was kept warm at 80 degrees C after that for 8 hours. The resin which trickled reaction mixture into methanol 300ml after cooling, and deposited was obtained by filtration. 10.2g of deed resin was obtained for reduced pressure drying at 40 degrees C for 8 hours. Polystyrene equivalent weight average molecular weight 6400 (Mw). Let this be resin A3.

[0069] The example of resin composition (A4, A5, X1)

The resin of the following table was obtained by the same actuation as the synthetic example

of resin A3.

[0070]

Preparation monomer presentation Mw Example A4 of resin composition NB-

TB/MA/TFMC7OHAA=40/40/20 Example A5 of 6100 resin composition NB-2

Mad/MA/TFMC7OHAA=45/45/10 Example X1 of 5500 resin composition NB-TB/MA = 50/50

5400 NB-TB:2-methylpropyl Bicyclo [2.2.1] hept-5-en -2 - carboxylate [0071] The example of resin composition (A6)

It is 2-adamantyl propyl to 100ml three-neck flask equipped with the cooling pipe, the thermometer, the magnetic stirring child, and the dropping funnel. Bicyclo [2.2.1] hept-5-en-2-carboxylate (NB-AdTB) 9.43g, MA 2.94g, TFMC7OHAA 5.97g, 4-methyl-2-pentanone 10g was carried out, it was crowded and the nitrogen purge was performed. A temperature up is carried out to 80 degrees C after that, and it is 4-methyl-2-pentanone. azobisisobutyronitrile 0.31g dissolved in 7g was dropped over 30 minutes. It was kept warm at 80 degrees C after that for 8 hours. The resin which trickled reaction mixture into hexane 300ml after cooling, and deposited was obtained by filtration. 7.3g of deed resin was obtained for reduced pressure drying at 40 degrees C for 8 hours. Polystyrene equivalent weight average molecular weight 10900 (Mw). Let this be resin A6.

[0072] The example of resin composition (A7)

Except setting the mole ratio of a preparation monomer to NB-

AdTB/MA/TFMC7OHMA=40/40/20, the same actuation as the example A6 of resin composition was performed, and resin was obtained. Polystyrene equivalent weight average molecular weight 16700 (Mw). Let this be resin A7.

[0073] The example of resin composition (A8)

It is 2-adamantyl to 100ml three-neck flask equipped with the cooling pipe, the thermometer, the magnetic stirring child, and the dropping funnel. Methacrylate (2MAAdMA) 7.03g, TFMC7OHMA 12.37g, 4-methyl-2-pentanone 10g was carried out, it was crowded and the nitrogen purge was performed. A temperature up is carried out to 80 degrees C after that, and it is 4-methyl-2-pentanone. azobisisobutyronitrile 0.25g dissolved in 7g was dropped over 30 minutes. It was kept warm at 80 degrees C after that for 8 hours. The resin which trickled reaction mixture into hexane 300ml after cooling, and deposited was obtained by filtration. 10.5g of deed resin was obtained for reduced pressure drying at 40 degrees C for 8 hours. Polystyrene equivalent weight average molecular weight 24000 (Mw). Let this be resin A8.

[0074] The example of resin composition (X2)

Methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl and alpha-meta-KURIRO yloxy-gamma-butyrolactone were taught by the mole ratio (15.0g : 11.7g) of 5:5, twice [2 weight] as many methyl isobutyl ketone as all monomers was added, and it considered as the solution. there -- as an initiator -- azobisisobutyronitril -- the total amount of monomers -- receiving -- two-mol % -- it added and heated at 80 degrees C for about 8 hours. Then, actuation of having filled a lot of heptanes with reaction mixture, and settling it was performed 3 times, and was refined. Consequently, weight average molecular weight obtained the copolymer of 10000. Let this be resin X2.

[0075] Each examples 1-8 and 1 or 2 or less example [of a comparison] component was mixed, it filtered with the filter made of a fluoro-resin of 0.2 micrometers of apertures further,

and resist liquid was prepared.

[0076]

Resin 10 Section acid generator: p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate 0.2 Section ["MDS-205" which came to hand from Green Chemistry]

Quencher : 2, 6-diisopropyl aniline 0.015 Section solvent : Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100 Section [0077] It applied to the silicon wafer processed for 20 seconds at 23 degrees C using hexamethyldisilazane so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.1 micrometers. Prebaking is 120 degrees C and the conditions for 60 seconds, and was performed on the direct hot plate. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, it is a short form F2. Using the excimer laser exposure machine ["VUVES-4500" which came to hand from Litho Tech Japan Corp.], light exposure was changed gradually and open frame exposure was carried out. On the direct hot plate, after exposure performed postexposure jar BEKU (PEB) for 60 seconds at 120 degrees C, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight. Visual observation of the wafer after development was carried out, the minimum light exposure (film omission sensibility) in which a resist carries out a film omission was calculated, and the result of Table 1 was obtained.

[0078] On the other hand, it applies so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometers, and it prebaked to the magnesium fluoride wafer on the direct hot plate, and the resist film was made to form in it on 120 degrees C and the conditions for 60 seconds. In this way, short form F2 which used the permeability in the wavelength of 157nm of the formed resist film in the top It measured using the transmissometry function of an excimer laser exposure machine, and the result shown in Table 1 was obtained.

[0079]

[Table 1]

----- Resin Film omission sensibility Permeability Only resin A resist -----
----- Example 1 A1 2 mJ/cm² 35 % 35% example 2 A2 5 mJ/cm² 36 % 33% example 3 A3 3 mJ/cm² 32 % 30% example 4 A4 4.5 mJ/cm² 38 % 36% example 5 A5 4 mJ/cm² 28 % 26% example 6 A6 2.5 mJ/cm² 33. % 31% example 7 A7 3.5 mJ/cm² 30 % 29% example 8 A8 1 mJ/cm² 44 % Example 1 of 43% comparison X1 8 mJ/cm² Example 2X2 of a 26 % 25% comparison 3 mJ/cm² 25 % 25% ----- [0080] The example of resin composition (A9)

the 100mL flask equipped with a magnetic stirring child, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing -- methacrylic acid 3-(perfluoro-3-methylbutyl)- acquisition]10.31g, p-t-butoxy styrene 17.63g, and methyl-isobutyl-ketone 31g were taught from 2-hydroxypropyl [Daikin Coal chemical product Sale. After performing a nitrogen purge, the temperature up was carried out to 80 degrees C, and the solution which dissolved azobisisobutyronitril 0.82g in methyl-isobutyl-ketone 11g was dropped over 30 minutes. It was kept warm for 8 hours, keeping at 80 degrees C after that. The 57.6g resin solution was obtained by filling methanol 250g and the mixed solution of 100g of water with reaction mixture after that, dissolving in

methyl isobutyl ketone and condensing depositing resin. Methyl-isobutyl-ketone 62.8g, 3.0g of p-toluenesulfonic acid, and 9.7g of water were added to this resin solution, and it was kept warm at 70 degrees C for 15 hours. Rinsing was performed for this reaction mixture 5 times, after concentration, propylene glycol methyl ether acetate 300g was added, it condensed further, and the resin solution was obtained. 65.3g of ****. 27.21% of solid content. Weight average molecular weight 14900. Let this resin be resin A9.

[0081] The example of resin composition (A10)

Methyl-isobutyl-ketone 26.81g was taught to the 200mL flask equipped with a magnetic stirring child, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing. after performing a nitrogen purge -- 84 degrees C -- a temperature up -- carrying out -- separately -- methacrylic acid 3-(perfluoro-3-methylbutyl)- the solution which dissolved acquisition]9.89g, p-t-butoxy styrene 16.92g, and azobisisobutyronitril 1.97g in methyl-isobutyl-ketone 26.81g was dropped over 1 hour from 2-hydroxypropyl [Daikin Coal chemical product Sale. It was kept warm for 8 hours, keeping at 84 degrees C after that. The 67.03g resin solution was obtained by being dropped applying reaction mixture to methanol 247.23g and the mixed solution of 123.61g of water after that for 30 minutes, dissolving in methyl isobutyl ketone and condensing the obtained resin. Methyl-isobutyl-ketone 93.52g, 3.49g of p-toluenesulfonic acid, and 11.26g of water were added to this resin solution, and it was kept warm at 70 degrees C for 15 hours. It was dropped having performed rinsing 5 times and having applied [this] it after concentration and into n-heptane 446.88g for 30 minutes, the obtained resin was filtered, reduced pressure drying was performed, and resin was obtained. 17.07g of ****. Weight average molecular weight 4400. Let this be resin A10.

[0082] Resin X3: Resin which protected the hydroxyl group of Pori (p-vinyl phenol) (trade name "VP-2500") by Nippon Soda Co., Ltd. by the isopropyl group at 20% of rates of average protection.

[0083] Each examples 9 and 10 and three or less example [of a comparison] component was mixed, it filtered with the filter made of a fluororesin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0084]

Resin (as solid content) 10 Section cross linking agent : [Hexamethoxy methyl melamine] 0.5 section acid generator : N-(isopropyl sulfonyloxy) succinimide 1.1 Section quencher : 1, 3-JI (4-pyridyl) propane 0.0125 Section solvent (adding a part for resin drag-in): Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate 100 Section [0085] Brewer "DUV-42 which are shrine the constituent for organic antireflection film are applied, and it is thickness. The spin coat was carried out to the silicon wafer in which the 600A organic antireflection film was made to form so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.523 micrometers. [215 degrees C and the conditions for 60 seconds] After resist liquid spreading was prebaked on the direct hot plate on 100 degrees C and the conditions for 60 seconds. In this way, the KrF excimer stepper ["NSR 2205EX-12B" by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.8] was used for the wafer in which the resist film was formed, light exposure was gradually changed to it, and Rhine and a tooth-space pattern were exposed. After exposure performed postexposure jar BEKU (PEB) on 105 degrees C and the conditions for 60

seconds on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight. Rhine after development and a tooth-space pattern were observed with the scanning electron microscope, and effective sensibility and resolution were investigated by the following approaches.

[0086] Effective sensibility: It displayed with the light exposure from which 0.20-micrometer Rhine and a tooth-space pattern are set to 1:1.

[0087] Resolution: It displayed with the lower limit of Rhine separated with the light exposure of effective sensibility, and a tooth-space pattern.

[0088] On the other hand, it applies so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometers, and it prebaked to the magnesium fluoride wafer on the direct hot plate, and the resist film was made to form in it on 100 degrees C and the conditions for 60 seconds. In this way, about the transmission in the wavelength of 157nm of the formed resist film, it is a short form F2. It measured using the transmissometry function of an excimer laser exposure machine (Litho Tech Japan make VUVES-4500), and the result shown in Table 2 was obtained.

[0089]

[Table 2]

Resin	Permeability	Effective sensibility (KrF)	Resolution (KrF)	Only
resin Resist	Example 9	A9 40 %	40% 18 mJ/cm2	0.16
micrometers	Example 10	A10 39% 38 %	90 mJ/cm2	0.15 micrometers
Example 3X3 of a comparison	27%	27%	27 mJ/cm2	0.16micrometer

----- [0090] The example of resin composition (A11)

They are methacrylic-acid 2-methyl-2-adamantyl 9.37g and methacrylic-acid 1-trifluoromethyl to the 4 opening flask equipped with a magnetic stirring child, nitrogen installation tubing, the Dimroth condenser, the thermometer, and the dropping funnel. - From 2, 2, and 2-trifluoroethyl [Tokyo Chemicals Industry, acquisition]9.44g, azobisisobutyronitril 0.263g, and methyl-isobutyl-ketone 40.9g were taught, and the ambient atmosphere was permuted by nitrogen.

Then, the oil bath was used for nitrogen with the sink into the system, and to 80 degrees C, the temperature up was carried out and it was kept warm for about 7 hours. It is 1dm3 after cooling and about reaction mixture. It was dropped stirring in a methanol. After stirring for 30 minutes, it filtered and 25.8g of white powder was obtained. This white powder was dried at 60 degrees C under reduced pressure for about 6 hours, and 8.4g resin was obtained. 45% of yield.

Weight average molecular weight 10200. Let this be resin A11.

[0091] Each an example 11 and four or less example [of a comparison] component was mixed, it filtered with the filter made of a fluoro-resin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0092]

Resin (solid content conversion) 10 Section acid generator: p-tolyl diphenyl sulfonium Trifluoromethane sulfonate 0.2 Section ["MDS-205" which came to hand from Green Chemistry]

Quencher : dicyclohexyl monomethylamine 0.015 Section solvent : Example 2-heptanone The

100 sections Example of a comparison Propylene-glycol-monomethyl-ether acetate / gamma-butyrolactone (95/5) The 100 sections [0093] Brewer "DUV-30J-14" which is shine the constituent for organic antireflection films is applied, and its thickness. The spin coat was carried out to the silicon wafer in which the 1,600Å organic antireflection film was made to form so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.39 micrometers. [215 degrees C and the conditions for 60 seconds] After resist liquid spreading was prebaked on 120 degrees C and the conditions for 60 seconds on the direct hot plate. In this way, the ArF excimer stepper ["NSR ArF" by NIKON CORP., NA=0.55, sigma=0.6] was used for the wafer in which the resist film was formed, light exposure was gradually changed to it, and Rhine and a tooth-space pattern were exposed. After exposure performed postexposure jar BEKU (PEB) for 60 seconds on 120 degrees C and the conditions for 60 seconds on the hot plate, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight. Rhine after development and a tooth-space pattern were observed with the scanning electron microscope, and effective sensibility and resolution were investigated by the following approaches. A result is shown in Table 3.

[0094] Effective sensibility: It displayed with the light exposure from which 0.18-micrometer Rhine and a tooth-space pattern are set to 1:1.

[0095] Resolution: It displayed with the lower limit of Rhine separated with the light exposure of effective sensibility, and a tooth-space pattern.

[0096] On the other hand, it applies so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometers, and it prebaked to the magnesium fluoride wafer on the direct hot plate, and the resist film was made to form in it on 120 degrees C and the conditions for 60 seconds. In this way, about the transmission in the wavelength of 157nm of the formed resist film, it is a short form F2. It measured using the transmissometry function of an excimer laser exposure machine ["VUVES-4500" which came to hand from Litho Tech Japan Corp.], and the result shown in Table 3 was obtained.

[0097]

[Table 3]

Resist	Resin Permeability	Effective sensibility	Resolution	Only resin
Example 11	A11	30 %	30%	42 mJ/cm ²
Example 4	X2	25 %	25%	36 mJ/cm ²

Example 4 of a comparison X2 25 % 25% 36 mJ/cm²

0.16micrometer ----- [0098] The example of resin composition (A12) the 100mL flask equipped with a stirring rod, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing -- p-acetoxy styrene 9.73g, acrylic-acid t-butyl 2.56g, and methacrylic-acid 3-(perfluoro-3-methylbutyl)- from 2-hydroxypropyl [Daikin Coal chemical product Sale, acquisition]7.96g and isopropanol 13.51g were taught, the nitrogen purge was carried out, and the temperature up was carried out to 80 degrees C. Separately, the solution which dissolved azobisisobutyronitril 0.41g in isopropanol 6.75g was dropped over 0.5 hours. After keeping it warm at 80 degrees C for 6 hours, it is dropped into the mixed liquor of a methanol and water, and crystallization was carried out, it filtered and dried and 15.69g resin was obtained. 15.69g

of resin, obtained 4-dimethylaminopyridine 1.57g, and methanol 47.07g were taught to the 100mL flask equipped with a stirring rod, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing, and it riped under reflux for 15 hours. 0.93g of glacial acetic acids neutralized after cooling, crystallization was charged and carried out into 784.50g of water, and the crystal was taken out by filtration. Then, after having melted the crystal to the acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this actuation a total of 3 times, the obtained crystal was dried and 12.59g resin was obtained. weight average molecular weight -- 37000 and degree of dispersion 3.72 (the GPC method: polystyrene conversion) it was . Let this be resin A12.

[0099] The example of resin composition (A13)

the 100mL flask equipped with a stirring rod, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing -- p-acetoxy styrene 9.73g, methacrylic-acid 2-methyl-2-adamanthyl 4.69g, and methacrylic acid 3-(perfluoro-3-methylbutyl)- from 2-hydroxypropyl [Daikin Coal chemical product Sale, acquisition]7.96g and isopropanol 13.92g were taught, the nitrogen purge was carried out, and the temperature up was carried out to 80 degrees C. Separately, the solution which dissolved azobisisobutyronitril 0.41g in isopropanol 7.46g was dropped over 0.5 hours. After keeping it warm at 80 degrees C for 6 hours, it is dropped into the mixed liquor of a methanol and water, crystallization was carried out, it filtered, and 22.08g resin was obtained. 22.08g of resin, obtained 4-dimethylaminopyridine 2.21g, and methanol 110g were taught to the 300mL flask equipped with a stirring rod, a cooling pipe, a thermometer, and nitrogen installation tubing, and it riped under reflux for 15 hours. 2.21g of glacial acetic acids neutralized after cooling, crystallization was charged and carried out into 2000g of water, and the crystal was taken out by filtration. Then, after having melted the crystal to the acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this actuation a total of 3 times, the obtained crystal was dried and 11.51g resin was obtained. weight average molecular weight -- 30900 and degree of dispersion 1.99 (the GPC method: polystyrene conversion) it was . Let this be resin A13.

[0100] The example of resin composition (X4)

As for the copolymerization ratio of 12600, t-butyl acrylate of a degree of dispersion 1.87 (the GPC method: polystyrene conversion), styrene, and p-hydroxystyrene copolymer (TSM-4 made from Maruzen Petrifaction), weight average molecular weight was calculated with about 20:20:60 by the nuclear-magnetic-resonance (¹³C-NMR) spectrometer.

[0101] The example of resin composition (X5)

(1) In a flask Methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl 24.6g (0.105 mols), p-acetoxy styrene 39.7g (0.245 mols), and isopropanol 128.6g were taught, the nitrogen purge was carried out, and the temperature up was carried out to 75 degrees C. After melting dimethyl 2 and 2-azobis (2-methyl propionate) 4.84g (0.021 mols) to isopropanol 9.7g, it was dropped at the solution. After riping under reflux at 75 degrees C for about 11 hours for about 0.5 hours, it dilutes with an acetone, and crystallization was charged and carried out to the heptane, the crystal was taken out by filtration and the obtained crystal was dried. The crystal of the obtained methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl and p-acetoxy styrene copolymer was 54.1g.

[0102] (2) Methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl, 53.2g (30:70) (0.29 mols as a monomeric

unit) of p-acetoxy styrene copolymers, 4-dimethylaminopyridine 5.3g (0.043 mol) obtained above, and methanol 159.5g were taught to the flask, and it riped under reflux for 20 hours. 3.92g (0.065 mols) of glacial acetic acids neutralized after cooling, crystallization was charged and carried out to water, and the crystal was taken out by filtration. Then, the obtained crystal was dried, after having melted the crystal to the acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this the actuation of a series of a total of 3 times. The crystal of the obtained methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl and p-hydroxystyrene copolymer was 41.2g. Moreover, weight average molecular weight is 8100 and a degree of dispersion 1.68 (the GPC method: polystyrene conversion), and the copolymerization ratio was called for with about 30:70 by the nuclear-magnetic-resonance (¹³C-NMR) spectrometer. Let this resin be resin X5.

[0103] The example of resin composition (X6)

(1) In a flask Methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl 16.4g (0.07 mols), p-acetoxy styrene 45.4g (0.28 mols), and isopropanol 123.6g were taught, the nitrogen purge was carried out, and the temperature up was carried out to 75 degrees C. After melting dimethyl 2'2'-azobis (2-methyl propionate) 4.84g (0.021 mols) to isopropanol 9.7g, it was dropped at the solution. After riping under reflux at 75 degrees C for about 11 hours for about 0.5 hours, it dilutes with an acetone, and crystallization was charged and carried out to the heptane, the crystal was taken out by filtration and the obtained crystal was dried. The crystal of the obtained methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl and p-acetoxy styrene copolymer was 54.2g.

[0104] (2) Methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl, 53.0g (20:80) (0.30 mols as a monomeric unit) of p-acetoxy styrene copolymers, 4-dimethylaminopyridine 5.3g (0.043 mol) obtained above, and methanol 159.0g were taught to the flask, and it riped under reflux for 20 hours. 3.13g (0.052 mols) of glacial acetic acids neutralized after cooling, crystallization was charged and carried out to water, and the crystal was taken out by filtration. Then, the obtained crystal was dried, after having melted the crystal to the acetone, having charged and carried out crystallization to water, taking out the crystal by filtration and repeating this the actuation of a series of a total of 3 times. The crystal of the obtained methacrylic-acid 2-adamanthyl-2-methyl and p-hydroxystyrene copolymer was 37.8g. Moreover, weight average molecular weight is about 7900 degree of dispersion 1.72 (the GPC method: polystyrene conversion), and the copolymerization ratio was called for with about 20:80 by the nuclear-magnetic-resonance (¹³C-NMR) spectrometer. Let this resin be resin X6.

[0105] Each an example 12 and five or less example [of a comparison] component was mixed, it filtered with the filter made of a fluoro-resin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0106]

Resin section acid generator: Screw 10 (section solvent : section quencher : 4-t-buthylphenyl iodonium camphor sulfonate 0.52 tri-isopropanolamine 0.052 ethyl lactate 100 section [0107]) Each an example 13 and six or less example [of a comparison] component was mixed, it filtered with the filter made of a fluoro-resin of 0.2 micrometers of apertures further, and resist liquid was prepared.

[0108]

Resin section acid generator: Screw 10 (4-t-buthylphenyl iodonium camphor sulfonate 0.52 section quencher :2, 6-diisopropyl aniline 0.052 section solvent :methyl amyl ketone 100 section [0109]) It applied to the silicon wafer processed for 20 seconds at 23 degrees C using hexamethyldisilazane so that the thickness after drying the resist liquid prepared in the top might be set to 0.1 micrometers. Prebaking is 130 degrees C and the conditions for 60 seconds, and was performed on the direct hot plate. In this way, to the wafer in which the resist film was formed, it is a short form F2. Using the excimer laser exposure machine ["VUVES-4500" which came to hand from Litho Tech Japan Corp.], light exposure was changed gradually and open frame exposure was carried out. On the direct hot plate, after exposure performed postexposition jar BEKU (PEB) for 60 seconds at 140 degrees C, and performed paddle development for 60 seconds in the tetramethylammonium hydroxide water solution further 2.38% of the weight. Visual observation of the wafer after development was carried out, the minimum light exposure (film omission sensibility) in which a resist carries out a film omission was calculated, and the result of Table 4 was obtained.

[0110] On the other hand, it applies so that the thickness after drying the liquid which dissolved only the resist liquid and resin which were prepared previously in the propylene-glycol-monomethyl-ether acetate solvent may be set to 0.1 micrometers, and it prebaked to the magnesium fluoride wafer on the direct hot plate, and the resist film was made to form in it on 130 degrees C and the conditions for 60 seconds. In this way, it measured vacuum-ultraviolet-spectroscope(Jasco-make VUV---200)-using the permeability in the wavelength of 157nm of the formed resist film, and the result shown in Table 4 was obtained.

[0111]

[Table 4]

Resin Film omission sensibility	Permeability	Only resin	Resist
Example 12 A12 2.5 mJ/cm ² 30%	31%	example 13 A13 0.5 mJ/cm ² 27%	27%
Example 5 of a comparison X4 2 mJ/cm ² 24%	Example of 25%	comparison 6 X5/X6=1 3 mJ/cm ² 21%	22%

[0112]

[Effect of the Invention] The resist constituent of this invention is F2 [with a light source / 157nm / of with a wavelength of 170nm or less, for example, wavelength]. In the exposure using an excimer laser, high permeability is shown, the resolution in KrF and ArF exposure is also high, and since it has sufficient contrast, the outstanding engine performance can be demonstrated as a resist of the chemistry magnification mold using the light source with a wavelength of 170nm or less.

[Translation done.]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-6501

(P2002-6501A)

(43) 公開日 平成14年1月9日(2002.1.9)

(51) Int.Cl.	識別記号	F I	テマコード(参考)
G 0 3 F 7/039	6 0 1	G 0 3 F 7/039	6 0 1 2 H 0 2 5
C 0 8 F 220/18		C 0 8 F 220/18	4 J 0 0 2
220/22		220/22	4 J 1 0 0
222/04		222/04	
232/00		232/00	

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 18 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願2000-332641(P2000-332641)

(22) 出願日 平成12年10月31日(2000.10.31)

(31) 優先権主張番号 特願平11-318118

(32) 優先日 平成11年11月9日(1999.11.9)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-29159(P2000-29159)

(32) 優先日 平成12年2月7日(2000.2.7)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(31) 優先権主張番号 特願2000-29156(P2000-29156)

(32) 優先日 平成12年2月7日(2000.2.7)

(33) 優先権主張国 日本(J P)

(71) 出願人 000002083

住友化学工業株式会社

大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号

(72) 発明者 上谷 保則

大阪市此花区春日出中3丁目1番88号 住

友化学工業株式会社内

(72) 発明者 橋本 和彦

大阪市此花区春日出中3丁目1番88号 住

友化学工業株式会社内

(74) 代理人 100093285

弁理士 久保山 隆 (外2名)

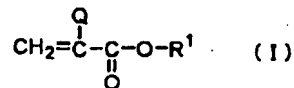
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 化学増幅型レジスト組成物

(57) 【要約】

【課題】170nm以下の波長の光に対する透過率に優れ、特にF、エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供する。

【解決手段】バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、該バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の該感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式(1)

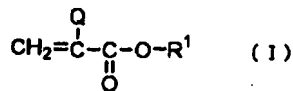


(式中、Qは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~4のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。)で示されるモノマーから導かれる重合単

位を有する化学増幅型レジスト組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 バインダー樹脂及び感放射線化合物を含有し、該バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の該感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式（I）

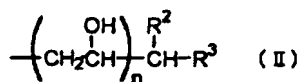


（式中、Qは水素、メチル又は炭素数1～4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1～14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。）で示されるモノマーから導かれる重合単位を有することを特徴とする化学増幅型レジスト組成物。

【請求項2】 式（I）におけるQが、トリフルオロメチルである請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 式（I）におけるR¹が、少なくとも1個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数1～14のフルオロアルキルである請求項1又は2記載の組成物。

【請求項4】 少なくとも1個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数1～14のフルオロアルキルが下式（II）

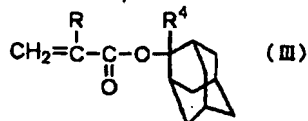


（式中、R²は水素、アルキル又はフルオロアルキルを表し、R³はフルオロアルキルを表し、R²とR³の合計炭素数は1～11である。nは0または1を表す。）で示される基である請求項3記載の組成物。

【請求項5】 感放射線化合物が放射線の作用により酸又は塩基を発生する活性化化合物であって、ポジ型に作用する請求項1～4いずれかに記載の組成物。

【請求項6】 バインダー樹脂が酸又は塩基の作用で解裂する基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸又は塩基の作用でアルカリ可溶性となる請求項5記載の組成物。

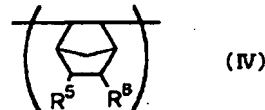
【請求項7】 バインダー樹脂が、式（I）のモノマーから導かれる重合単位に加えて、下式（III）



（式中、Rは水素又はメチルを表し、R⁴はアルキル

を表す）で示される（メタ）アクリル酸2-アルキル-2-アダマンチルから導かれる重合単位を有し、感放射線化合物が、放射線の作用により酸を発生する酸発生剤である請求項5又は6記載の組成物。

【請求項8】 バインダー樹脂が、式（I）のモノマーから導かれる重合単位に加えて、下式（IV）



（式中、R⁵及びR⁶は互いに独立に、水素、炭素数1～3のアルキル、炭素数1～3のヒドロキシアルキル、カルボキシル、シアノ若しくは基-COOR'（R'はアルコール残基である）を表すか、又はR⁵とR⁶が一緒になって、-C(=O)OC(=O)-で示されるカルボン酸無水物残基を形成する。）並びに無水マレイン酸及び無水イタコン酸から選ばれる不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位で示される脂環式オレフィンの重合単位を含有する請求項5～7いずれかに記載の組成物。

【請求項9】 バインダー樹脂がそれ自身アルカリ可溶性であり、さらに架橋剤を含有し、ネガ型に作用する請求項1～4いずれかに記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、半導体の微細加工に用いられる化学増幅型レジスト組成物に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 半導体の微細加工には通常、レジスト組成物を用いたリソグラフィプロセスが採用されており、リソグラフィにおいては、レイリー（Rayleigh）の回折限界の式で表される如く、原理的には露光波長が短いほど解像度を上げることが可能である。半導体の製造に用いられるリソグラフィ用露光光源は、波長438nmのg線、波長365nmのi線、波長248nmのKrFエキシマレーザー、波長193nmのArFエキシマレーザーと年々短波長になってきており、さらに次世代の露光光源として波長157nmのF₂エキシマレーザーが有望視されている。KrFエキシマレーザー露光やArFエキシマレーザー露光用には、露光により発生する酸の触媒作用を利用したいわゆる化学増幅型レジストが、感度に優れることから多く用いられている。そしてF₂エキシマレーザー露光用にも、感度の点で化学増幅型レジストが使われる可能性が高い。

【0003】 KrFエキシマレーザー露光用のレジストには、ポリビニルフェノール系の樹脂が用いられてきた。一方、ArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いる樹脂は、レジストの透過率を確保するために芳香環を持たず、またドライエッチング耐性を持たせるため

に、芳香環の代わりに脂環式環を有するものがよいことが知られている。このような脂環式の樹脂としては、D. C. Hofer, Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, 387-398 (1996) に記載されるような各種のものが知られている。また、S. Takechi et al., Journal of Photopolymer Science and Technology, Vol. 9, No. 3, 475-487 (1996) や特開平 9-73173号公報には、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの重合体又は共重合体を化学増幅型レジストの樹脂として用いた場合には、2-メチル-2-アダマンチルが酸の作用により解裂してポジ型に作用するとともに、高いドライエッチング耐性、高解像性及び基板への良好な接着性が得られることが報告されている。

【0004】しかしながら、従来のKrFエキシマレーザー露光やArFエキシマレーザー露光用のレジストに用いられている樹脂は、170nm以下の波長の光、例えば、波長157nmのF₂エキシマレーザーに対して、充分な透過率を示さなかった。透過率が低いと、プロファイル、コントラスト、感度などの諸性能に悪影響を及ぼす。

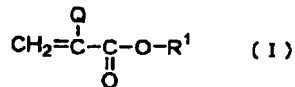
【0005】

【発明が解決しようとする課題】そこで本発明の目的は、170nm以下の波長の光に対する透過率が優れ、特にF₂エキシマレーザーリソグラフィに適したレジスト組成物を提供することにある。本発明者らは、レジスト組成物を構成する樹脂として、特定のモノマーに由来する重合単位を有する樹脂を用いることにより、157nmのF₂エキシマレーザーの波長における透過率の改良ができることを見出し、本発明を完成した。

【0006】

【課題を解決するための手段】すなわち本発明は、バインダー樹脂及び感光放射線化合物を含有し、バインダー樹脂が、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後の感光放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものであって、下式(I)

【0007】



【0008】(式中、Qは水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表し、R¹はハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表し、Q、R¹のうちの少なくとも一方は、少なくとも1個のフッ素原子を有する。)で示されるモノマーから導かれる重合単位を有する化学増幅型のレジスト組成物を提供することである。

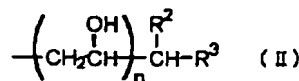
【0009】

【発明の実施の形態】本発明では、上記式(I)に示すとおり、Q、R¹のうちの少なくとも一方が、少なくとも1個のフッ素原子を有する(メタ)アクリル酸エステル類に由来する重合単位を有する樹脂を用いる。ここでQは、水素、メチル又は炭素数1~4のフルオロアルキルを表すが、このフルオロアルキルは、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。またこのフルオロアルキルは、少なくとも1個のフッ素原子を有していればよいが、フッ素原子を2個以上有しているのが好ましい。トリフルオロメチル基のものが入手が容易なことから、現実的である。

【0010】またR¹は、ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキル、又はハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環を表す。ハロゲン、水酸基もしくは脂環式環で置換されていても良い炭素数1~14のアルキルは、炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。ここでハロゲンとしては、例えばフッ素、塩素、臭素等が挙げられる。脂環式環としては、例えばシクロペンチル環、シクロヘキシル環、ビシクロ[2.2.1]ヘプチル環、ビシクロ[4.3.0]ノニル環、ビシクロ[4.4.0]デカニル環、トリシクロ[5.2.1.0^{1,4}]デカニル環、アダマンチル環等が挙げられる。なかでも少なくとも1個のフッ素で置換された水酸基を有することもある炭素数1~14のフルオロアルキルが好ましい。ハロゲン、水酸基、アルキル基で置換されていても良い脂環式環もしくはラクトン環におけるアルキル基は、炭素数が1~4程度の低級アルキル基であるのが通常である。炭素数3以上の場合は直鎖でも分岐していてもよい。ハロゲンとしては、例えば上記と同様なものが、脂環式環としては、例えば上記と同様な脂環式環が挙げられる。またラクトン環としては、例えば2-オキソオキセタン-3-イル環、2-オキソオキソラン-3-イル環、2-オキソオキサラン-3-イル環、2-オキセパノン-3-イル環等が挙げられる。

【0011】R¹が少なくとも1個のフッ素原子を有している場合は、市場からモノマー(I)の入手のし易さを考慮すると、R¹は下式(II)

【0012】



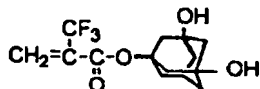
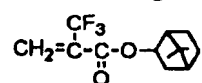
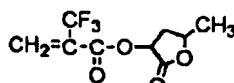
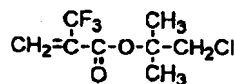
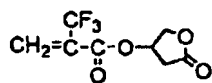
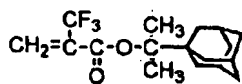
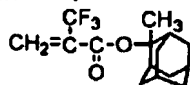
(式中、R²は水素、アルキル又はフルオロアルキルを表し、R³はフルオロアルキルを表し、R²とR³の合計炭素数は1~11である。nは0または1を表す。)であることが好ましい。ここにおけるアルキル、フルオロアルキルは、炭素数が3以上である場合は、直鎖でも分岐していてもよい。またフルオロアルキルは、少なくとも1個のフッ素原子を有しておれば良いが、フッ素原

子を2個以上有しているものが好ましい。もちろんパーフルオロアルキルであっても良い。また水酸基が置換されている場合は、親水性が増大する結果、現像液へのなじみを向上し得る。

【0013】式(1)で示される(メタ)アクリル酸フルオロアルキルの具体例としては、次のような化合物を挙げることができる。

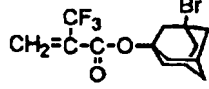
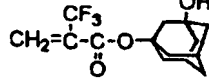
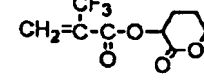
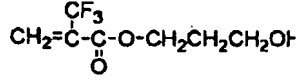
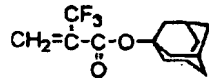
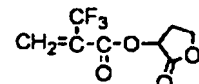
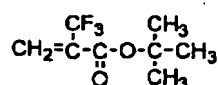
【0014】アクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 2-トリフルオロエチル、アクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル、メタクリル酸2, 2, 3, 3-テトラフルオロプロピル、メタクリル酸2, 2, 3, 4, 4, 4-ヘキサフルオロブチル、アクリル酸1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシル、メタクリル酸1H, 1H, 11H-エイコサフルオロウンデシル、

【0015】メタクリル酸3-(パーフルオロ-3-メ*



*チルプロピル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-(パーフルオロヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-(パーフルオロ-5-メチルヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-(パーフルオロ-7-メチルオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-(パーフルオロブチル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-(パーフルオロヘキシル)-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸3-(パーフルオロオクチル)-2-ヒドロキシプロピル、

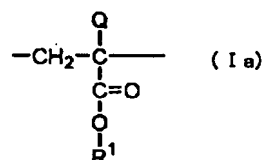
【0016】



など。

【0017】このような式(1)で示されるモノマーの重合によって、下式(1a)で示される単位が形成されることになる。

【0018】



【0019】式中、Q及びR¹は先に定義したとおりである。

【0020】また、本発明に用いるバインダー樹脂は、
50 それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後に後

述する感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるものである。このような、それ自身アルカリ可溶性であるか又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる性質は、アルカリ現像タイプの化学増幅型レジストに一般的に求められるものであり、したがって、化学増幅型レジストにおいて従来から知られている技術を応用して、このような性質を付与することができる。

【0021】バインダー樹脂がそれ自身アルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となるものであり、当該バインダー樹脂を含むレジスト膜の放射線照射部がアルカリ現像によって除去される場合は、ポジ型レジストとなる。すなわち、化学増幅型のポジ型レジストは、放射線照射部で感放射線化合物から発生した酸又は塩基が、その後の熱処理（post exposure bake）によって拡散し、樹脂等の保護基を解裂させるとともに酸又は塩基を再生成することにより、その放射線照射部をアルカリ可溶化する。化学増幅型ポジ型レジストには、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、このバインダー樹脂及び感放射線化合物に加えて、酸又は塩基の作用により解裂しうる保護基を有し、それ自身はアルカリ可溶性バインダー樹脂に対して溶解抑制能を持つが、酸又は塩基の作用により上記保護基が解裂した後はアルカリ可溶性となる溶解抑制能を含有するものと、バインダー樹脂が酸又は塩基の作用により解裂しうる保護基を有し、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、酸又は塩基の作用により上記保護基が解裂した後はアルカリ可溶性になるものとがある。

【0022】一方、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、当該バインダー樹脂を含むレジスト膜の放射線照射部が硬化し、アルカリ現像によって放射線の照射されていない部分が除去される場合は、ネガ型レジストとなる。すなわち、化学増幅型のネガ型レジストは通常、バインダー樹脂がアルカリ可溶性であり、このバインダー樹脂及び感放射線成分に加えて架橋剤を含有し、放射線照射部で感放射線化合物から発生した酸又は塩基がその後の熱処理（post exposure bake）によって拡散し、架橋剤に作用してその放射線照射部のバインダー樹脂を硬化させ、アルカリ不溶化させる。

【0023】本発明で用いるバインダー樹脂におけるアルカリ可溶性部位は、例えば、フェノール骨格を有する単位や、（メタ）アクリル酸エステル骨格を有し、エステルのアルコール側に脂環式環及びカルボキシル基を有する単位、不飽和カルボン酸の単位などでありうる。具体的には、ビニルフェノール単位、イソプロベニルフェノール単位、（メタ）アクリル酸の脂環式エステルであって、その脂環式環にカルボキシル基を有する単位、（メタ）アクリル酸単位などが挙げられる。このようなアルカリ可溶性の単位を比較的多く存在させることによ

り、その樹脂自体がアルカリ可溶性となる。もちろん、これらの単位とともに、アルカリ不溶性の単位が存在していてもよく、例えば、ビニルフェノール単位又はイソプロベニルフェノール単位の水酸基の一部がアルキルエーテル化された混合単位を有する樹脂、ビニルフェノール又はイソプロベニルフェノールと他の重合性不飽和化合物との共重合によって得られる混合単位を有する樹脂、（メタ）アクリル酸の脂環式エステルと（メタ）アクリル酸との共重合によって得られる混合単位を有する樹脂なども、全体としてアルカリ可溶であれば、本発明で規定するそれ自身アルカリ可溶性である樹脂となりうる。

【0024】一方、それ自身はアルカリに不溶又は難溶であるが、放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性になる樹脂をバインダーとする場合、このような性質を有する部位は、例えば、先に例示したフェノール骨格を有する単位やカルボキシル基を有する単位のようなアルカリ可溶性単位に、アルカリ現像液に対して溶解抑制能を持つが、酸又は塩基の作用により解裂しうる保護基を導入したものでありうる。アルカリ現像液に対しては溶解抑制能を持つが、酸又は塩基に対して不安定な基は、公知の各種保護基であることができる。

【0025】アルカリ現像液に対しては溶解抑制能を持つが、酸に対して不安定な基としては、例えば、tert-ブチル、tert-ブトキシカルボニル及びtert-ブトキシカルボニルメチルのような4級炭素が酸素原子に結合する基；テトラヒドロ-2-ピラニル、テトラヒドロ-2-フリル、1-エトキシエチル、1-（2-メチルプロポキシ）エチル、1-（2-メトキシエトキシ）エチル、1-（2-アセトキシエトキシ）エチル、1-（2-（1-アダマンチルオキシ）エトキシ）エチル及び1-（2-（1-アダマンタンカルボニルオキシ）エトキシ）エチルのようなアセタール型の基；3-オキソシクロヘキシル、4-メチルテトラヒドロ-2-ピロン-4-イル（メバロニククラクトンから導かれる）及び2-アルキル-2-アダマンチルのような非芳香族環状化合物の残基などが挙げられ、これらの基が、フェノール性水酸基の水素又はカルボキシル基の水素に置換することになる。これらの保護基は、フェノール性水酸基又はカルボキシル基を有するアルカリ可溶性樹脂に、公知の保護基導入反応を施すことによって、又はこのような基を有する不飽和化合物を一つのモノマーとする共重合を行うことによって、樹脂中に導入することができる。

【0026】一方、塩基に対して不安定な基の例としては、アルキルカーバメート又はシクロアルキルカーバメート系の基が挙げられる。具体的には例えば、フェノール骨格を有し、そのフェノール性水酸基の一部がアルキルカルバモイルオキシ基やシクロアルキルカルバモイルオキシ基で置き換えられた単位を有する樹脂が、このようなタイプのバインダー樹脂となりうる。

【0027】本発明では、バインダー樹脂中に、前記式(1)で示されるモノマー中にアルカリ可溶性基を有する重合単位又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する場合以外、前記式(1)で示されるモノマーから導かれる重合単位に加えて、以上説明したようなアルカリ可溶性基を有する重合単位又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する重合単位を存在させることになる。その場合、この樹脂は、式(1)で示されるモノマーを一つのモノマーとし、アルカリ可溶性基を有するか、又は放射線照射後に感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となる基を有する重合性不飽和化合物を別のモノマーとして、共重合を行うことにより、製造される。共重合自体は常法に従って行うことができ、例えば、適当な溶媒中に各モノマーを溶解し、重合開始剤の存在下に重合を開始し、反応を進めればよい。また、例えばビニルフェノールやイソプロベニルフェノールの単位における水酸基を、アルキルや放射線照射後に感放射線化合物の作用により脱離する基で修飾する場合は、式(1)で示されるモノマーとビニルフェノール又はイソプロベニルフェノールとを共重合させた後、ビニルフェノール単位又はイソプロベニルフェノール単位の水酸基を修飾するのが一般的である。

【0028】式(1)のモノマーから導かれる重合単位をバインダー樹脂中に組み込むことにより、この樹脂は、170nm以下の波長の光、例えば波長157nmのF₂エキシマレーザーに対する透過率に優れたものとなる。したがって、式(1)のモノマーから導かれる重合単位は、このような性能が達成でき、かつ樹脂自身がアルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後に感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となる範囲で存在させればよい。レジストの種類やタイプにもよるが、一般的には、式(1)のモノマーから導かれる重合単位の割合は、樹脂全体のうち、10~100モル%程度の範囲から適宜選択すればよい。

【0029】アルカリ可溶性の単位を比較的多く存在させることにより、その樹脂自身がアルカリ可溶性となる。それ自身がアルカリ可溶性であるバインダー樹脂は、溶解抑制剤及び感放射線化合物と組み合わせ、ポジ型レジストとすることができ、また架橋剤及び感放射線化合物と組み合わせ、ネガ型レジストとすることができる。

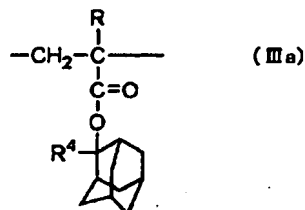
【0030】アルカリ可溶性樹脂自体をバインダーとし、ポジ型レジストとする場合に用いられる溶解抑制剤は、フェノール系化合物のフェノール性水酸基を、アルカリ現像液に対しては溶解抑制能を持つが、酸又は塩基の作用により解裂する基で保護した化合物でありうる。酸の作用により解裂する基としては、例えば、tert-ブトキシカルボニル基が挙げられ、これがフェノール性水

酸基の水素に置換することになる。酸の作用により解裂する基を有する溶解抑制剤には、例えば、2,2-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)プロパン、ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)スルホン、3,5-ビス(4-tert-ブトキシカルボニルオキシフェニル)-1,1,3-トリメチルインダンなどが包含される。一方、塩基の作用により解裂する基としては、例えば、アルキルカーバメート又はシクロアルキルカーバメート系の基が挙げられ、フェノール性水酸基をアルキルカルバモイルオキシ基やシクロアルキルカルバモイルオキシ基で置き換えた化合物が、塩基の作用により解裂する基を有する溶解抑制剤となりうる。このような溶解抑制剤を用いる場合は、バインダー樹脂とともにバインダー成分に含めて考慮するのが好都合である。

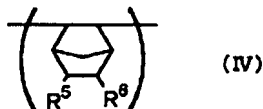
【0031】アルカリ可溶性樹脂自体をバインダーとし、ネガ型レジストとする場合に用いられる架橋剤は、酸又は塩基の作用によりバインダー樹脂を架橋させるものであればよい。架橋剤は一般に、酸の作用により架橋反応を起こすものであることが多く、通常は、メチロール基を有する化合物又はそのアルキルエーテル体を用いられる。具体例としては、ヘキサメチロールメラミン、ペンタメチロールメラミン、テトラメチロールメラミン、ヘキサメチルシメチルメラミン、ペンタメチルシメチルメラミン及びテトラメチルシメチルメラミンのようなメチロール化メラミン又はそのアルキルエーテル体、テトラメチロールベンゾグアナミン、テトラメチルシメチルベンゾグアナミン及びトリメチルシメチルベンゾグアナミンのようなメチロール化ベンゾグアナミン又はそのアルキルエーテル体、2,6-ビス(ヒドロキシメチル)-4-メチルフェノール又はそのアルキルエーテル体、4-tert-ブチル-2,6-ビス(ヒドロキシメチル)フェノール又はそのアルキルエーテル体、5-エチル-1,3-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1,3,5-トリアジン-2-オン(通称N-エチルジメチロールトリアゾン)又はそのアルキルエーテル体、N,N-ジメチロール尿素又はそのジアルキルエーテル体、3,5-ビス(ヒドロキシメチル)ペルヒドロ-1,3,5-オキサジアジン-4-オン(通称ジメチロールウロン)又はそのアルキルエーテル体、テトラメチロールグリオキサールジウレイン又はそのテトラメチルエーテル体などが挙げられる。

【0032】一方、放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位と、式(1)のモノマーから導かれる単位とを有するバインダー樹脂は、感放射線化合物と組み合わせ、ポジ型レジストとすることができる。式(1)のモノマー中自体が、放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性になる単位になる場合もありうる。放射線照射後に感放射線化合物の作用によ

[0 0 3 3]



【0035】バインダー樹脂が、式(Ⅰ)の導かれる重合単位に加えて、下式(Ⅳ)



【0036】式(IV)中のR'及びR'は互いに独立に、

【0037】また式(IV)で示される脂環式オレフィンの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には例えば、次のような化合物を挙げることができる。

【0038】2-ノルボルネン

2-ヒドロキシ-5-ノルボルネン

5-ノルボルネン-2-カルボン酸

5-ノルボルネン-2-カルボン酸メチル

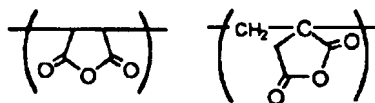
5-ノルボルネン-2-カルボン酸-t-ブチル

5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-シクロヘキシル-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-メチルシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(4-ヒドロキシシクロヘキシル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチル-1-(4-オキシシクロヘキシル)エチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-(1-アダマンチル)-1-メチルエチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸1-メチルシクロヘキシル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-メチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-エチル-2-アダマンチル、5-ノルボルネン-2-カルボン酸2-ヒドロキシ-1-エチル、5-ノルボルネン-2-メタノール、5-ノルボルネン-2、3-ジカルボン酸無水物など。

【0039】不飽和ジカルボン酸無水物の重合単位は、

無水マレイン酸の重合単位及び無水イタコン酸の重合単位から選ばれ、それぞれ下式(V)及び下式(VI)で示すことができる。これらの重合単位に導くためのモノマーとして、具体的には無水マレイン酸、無水イタコン酸などが挙げられる。

[0040]

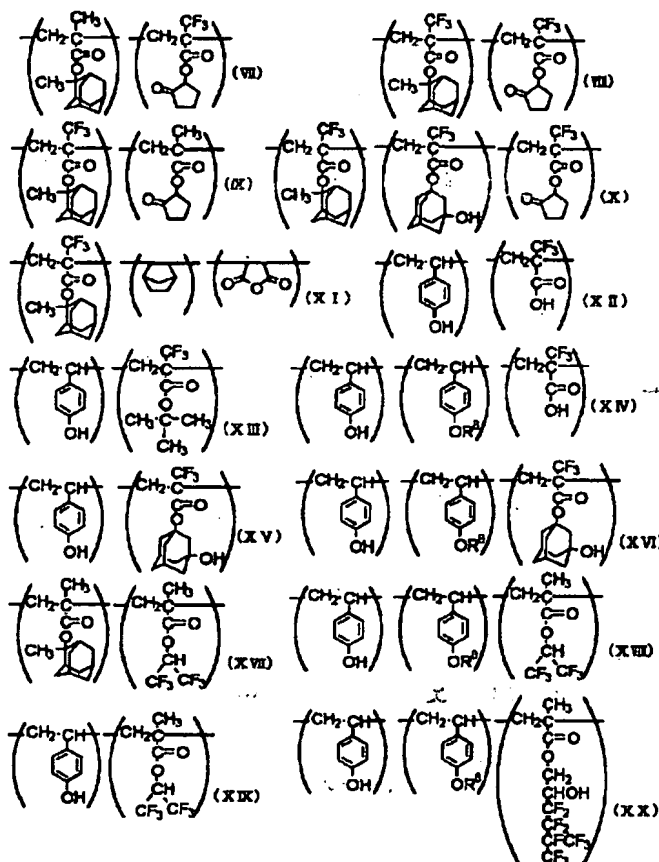


(V)

(VI)

10

*



* [0041] 式(I)のモノマーから導かれる重合単位が組み込まれ、それ自身がアルカリ可溶性であるか、又は放射線照射後の感放射線化合物の作用により化学変化を起こしてアルカリ可溶性となるバインダー樹脂について、典型的ないくつかの例を挙げると、以下の式(VI I)~(X XVIII)で示される各単位を有するものなどがある。

[0042]

[0043]



【0047】オニウム塩：ジフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルフェニルヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム テトラフルオロボレート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロホスフェート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム ヘキサフルオロアンチモネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム トリフルオロメタンスルホネート、ビス(4-tert-ブチルフェニル)ヨードニウム カンファースルホネート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、トリフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、

トリフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-メトキシフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、p-トリルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、2, 4, 6-トリメチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-tert-ブチルフェニルジフェニルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロホスフェート、4-フェニルチオフェニルジフェニルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム ヘキサフルオロアンチモネート、1-(2-ナフトイルメチル)チオラニウム トリフルオロメタンスルホネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム ヘキサフルオロアンチモネート、4-ヒドロキシ-1-ナフチルジメチルスルホニウム トリフルオロメタンスルホネートなど。

【0048】ハロゲン化アルキルトリアジン系化合物：2-メチル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2, 4, 6-トリス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-フェニル-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-クロロフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシフェニル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(ベンゾ[d][1, 3]ジオキサラン-5-イル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-メトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4, 5-トリメトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(3, 4-ジメトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2, 4-ジメトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(2-メトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ブトキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジン、2-(4-ベンチルオキシシスチリル)-4, 6-ビス(トリクロロメチル)-1, 3, 5-トリアジンなど。

【0049】ジスルホン系化合物：ジフェニルジスルホン、ジ-p-トリルジスルホン、フェニル-p-トリルジスルホン、フェニル-p-メトキシフェニルジスルホンなど。

【0050】ジアゾメタンスルホニル骨格を有する化合

物：ビス(フェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-クロロフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(p-トリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(4-tert-ブチルフェニルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(2, 4-キシリルスルホニル)ジアゾメタン、ビス(シクロヘキシルスルホニル)ジアゾメタン、(ベンゾイル)(フェニルスルホニル)ジアゾメタンなど。

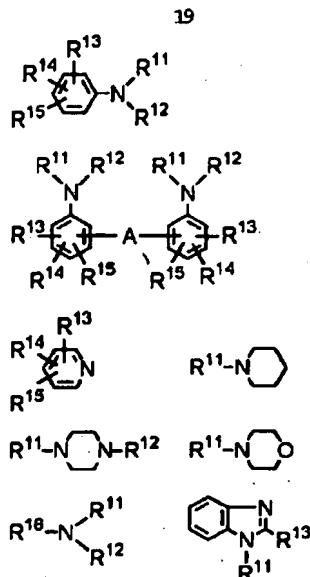
【0051】スルホン酸エステル系化合物：1-ベンゾイル-1-フェニルメチル p-トルエンスルホネート(通称ベンゾイントシレート)、2-ベンゾイル-2-ヒドロキシ-2-フェニルエチル p-トルエンスルホネート(通称α-メチロールベンゾイントシレート)、1, 2, 3-ベンゼントリイル トリスメタンスルホネート、2, 6-ジニトロベンジル p-トルエンスルホネート、2-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、4-ニトロベンジル p-トルエンスルホネート、N-(フェニルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(ブチルスルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)スクシンイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)フタルイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)-5-ノルボルネン-2, 3-ジカルボキシイミド、N-(トリフルオロメチルスルホニルオキシ)ナフタルイミド、N-(10-カンファースルホニルオキシ)ナフタルイミドなど。

【0052】感放射線化合物としての塩基発生剤も、その物質自体に、又はその物質を含むレジスト組成物に、放射線を照射することによって、塩基を発生する各種の化合物であることができる。その具体例としては、2-ニトロベンジル シクロヘキシルカーバメート、2, 6-ジニトロベンジル シクロヘキシルカーバメート、ホルムアニリド、水酸化トリフェニルスルホニウムなどが挙げられる。これらの化合物は、放射線の作用により分解して、アミンやヒドロキシルアニオンを生成する。

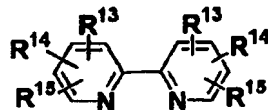
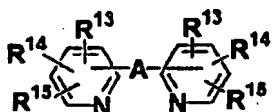
【0053】また、一般に酸発生剤を用いる化学増幅型のレジスト組成物においては、塩基性化合物、特に塩基性含窒素有機化合物、例えばアミン類を、クエンチャーとして添加することにより、放射線照射後の引き置きに伴う酸の失活による性能劣化を改良できることが知られており、本発明においても、感放射線化合物として酸発生剤を用いる場合は、このような塩基性化合物を配合するのが好ましい。クエンチャーに用いられる塩基性化合物の具体的な例としては、以下の各式で示されるようなものが挙げられる。

【0054】

* [0055]



*



【0056】式中、 R^{11} 及び R^{12} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル又はアリールを表し、 R^{13} 、 R^{14} 及び R^{15} は互いに独立に、水素、水酸基で置換されていてもよいアルキル、シクロアルキル、アリール又はアルコキシを表し、 R^{16} は水酸基で置換されていてもよいアルキル又はシクロアルキルを表し、Aはアルキル、アルキレン、カルボニル、イミノ、ジスルフィド、スルフィド又は2級アミンを表す。 $R^{11} \sim R^{16}$ で表されるアルキル及び $R^{11} \sim R^{16}$ で表されるアルコキシは、それぞれ炭素数1～8程度であることができ、 $R^{11} \sim R^{16}$ で表されるシクロアルキルは、炭素数5～10程度であることができ、そして $R^{11} \sim R^{16}$ で表されるアリールは、炭素数6～10程度であることができる。また、Aで表されるアルキレンは、炭素数1～8程度であることができ、直鎖でも分岐していてもよい。

【0057】さらには、特開平11-52575号公報に開示されているような、ビペリジン骨格を有するヒンダードアミン化合物をクエンチャーとすることもできる。

【0058】本発明のレジスト組成物は、その全固形分量を基準に、バインダー成分を80～99.9重量%程度、そして感放射線化合物を0.1～20重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。ポジ型レジストであって、溶解抑制剤を用いる場合は、上記バインダー成分の内数として、レジスト組成物の全固形分量を基準に、5～40重量%程度の範囲で含有するのが適当である。ネガ型

レジストの場合には、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、架橋剤を1～30重量%程度の範囲で含有するのが適当である。バインダー樹脂が、放射線照射後の感放射線化合物の作用によりアルカリ可溶性となるものであって、ポジ型に作用し、レジスト組成物の大部分がバインダー樹脂と感放射線化合物で占められる場合、バインダー樹脂の量は、組成物中の全固形分量を基準に80重量%程度以上となるようにするのが適当である。また、感放射線化合物が酸発生剤であって、クエンチャーとして塩基性化合物を用いる場合は、同じくレジスト組成物の全固形分量を基準に、0.01～1重量%程度の範囲で含有するのが好ましい。この組成物はまた、必要に応じて、増感剤、他の樹脂、界面活性剤、安定剤、染料など、各種の添加物を少量含有することもできる。

【0059】本発明のレジスト組成物は通常、上記の各成分が溶剤に溶解された状態でレジスト液となり、シリコンウェハーなどの基体上に、スピンコーティングなどの常法に従って塗布される。ここで用いる溶剤は、各成分を溶解し、適当な乾燥速度を有し、溶剤が蒸発した後、均一で平滑な塗膜を与えるものであればよく、この分野で一般に用いられている溶剤が使用しうる。例えば、エチルセロソルブアセテート、メチルセロソルブアセテート及びプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテートのようなグリコールエーテルエステル類、ジエチレングリコールジメチルエーテルのようなエーテル類、

乳酸エチル、酢酸ブチル、酢酸アミル及びビルビン酸エチルのようなエステル類、アセトン、メチルイソブチルケトン、2-ヘプタノン及びシクロヘキサノンのようなケトン類、γ-ブチロラクトンのような環状エステル類などを挙げることができる。これらの溶剤は、それぞれ単独で、又は2種以上組み合わせて用いることができる。

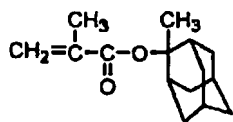
【0060】基体上に塗布され、乾燥されたレジスト膜には、パターニングのための露光処理が施され、次いで脱保護基反応又は架橋反応を促進するための加熱処理を行った後、アルカリ現像液で現像される。ここで用いるアルカリ現像液は、この分野で用いられる各種のアルカリ性水溶液であることができるが、一般には、テトラメチルアンモニウムヒドロキシドや(2-ヒドロキシエチル)トリメチルアンモニウムヒドロキシド(通称コリン)の水溶液が用いられることが多い。

【0061】

【実施例】次に実施例を挙げて、本発明をさらに具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例によってなんら限定されるものではない。例中にある部は、特記ないかぎり重量基準である。また重量平均分子量は、ポリスチレンを標準品として、ゲルパーミエーションクロマトグラフィーにより求めた値である。

【0062】モノマー合成例1(メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルの合成) 2-メチル-2-アダマンタノール83.1gとトリエチルアミン101gを仕込み、200gのメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、メタクリル酸クロリド78.4g(2-メチル-2-アダマンタノールに対して1.5モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行った。有機層を濃縮した後、減圧蒸留して、次式で示されるメタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルを得た。

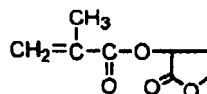
【0063】



【0064】モノマー合成例2(α-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンの合成) α-プロモ-γ-ブチロラクトン100gとメタクリル酸104.4g(α-プロモ-γ-ブチロラクトンに対して2.0モル倍)を仕込み、α-プロモ-γ-ブチロラクトンの3重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこにトリエチルアミン183.6g(α-プロモ-γ-ブチロラクトンに対して3.0モル倍)を滴下し、その後、室温で約10時間攪拌した。濾過後、有機層を5重量%重炭酸ナトリウム水溶液で洗浄し、続いて水洗を2回行

た。有機層を濃縮して、次式で示されるα-メタクリロイロキシ-γ-ブチロラクトンを得た。

【0065】



【0066】樹脂合成例(A1)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mL三つ口フラスコに、2-トリフルオロメチルアクリル酸[関東化学(株)より入手]5.81g、2-(2-メチルアダマンタン)メタクリル酸 エステル9.72g、メチルイソブチルケトン10.5gを加え、窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.34gをメチルイソブチルケトン10gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。この反応液を30℃まで冷却した後トリエチルアミン7.5gを1時間かけて滴下した。その後35~45℃でα-プロモ-γ-ブチロラクトン8.56gを2時間かけて滴下した。45℃に保ったまま8時間反応を行った。その後濾過し、濾液を8回水洗した。水洗後の有機層を濃縮後2-ヘプタノンを加え濃縮し、65%メタノール水に滴下し、析出した樹脂を濾過、乾燥し樹脂A1を得た。得量14.05g。

【0067】樹脂合成例(A2)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mL三つ口フラスコに、1-ブチル 5-ノルボルネン-2-カルボキシレート15.54g、無水マレイン酸7.84g、メタクリル酸 ヘキサフルオロイソプロピル9.44g、メチルイソブチルケトン22gを仕込んだ。窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル0.82gをメチルイソブチルケトン11gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール250g、水100gの混合溶液に反応液を注ぎ、析出した樹脂をプロピレングリコールメチルエーテルアセテートに溶解し、濃縮することにより樹脂溶液を得た。得量64.55g。固形分21.40%。これを樹脂A2とする。

【0068】樹脂合成例(A3)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた100mL三つ口フラスコに、2-メチルアダマンチル ビシクロ[2.2.1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート(NB-2MA d)8.59g、無水マレイン酸(MA)2.94g、3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル アクリレート(TFMC700HAA)5.97g、4-メチル-2-ペンタノン10gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペンタノン 7gに

溶解したAIBN0.31gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後メタノール300mlに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂10.2gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)840

*0.これを樹脂A3とする。

【0069】樹脂合成例(A4、A5、X1)

樹脂A3の合成例と同様の操作により下表の樹脂を得た。

【0070】

	仕込みモノマー組成	Mw
樹脂合成例A4	NB-TB/MA/TFMC7OHAA=40/40/20	6100
樹脂合成例A5	NB-2Mad/MA/TFMC7OHAA=45/45/10	5500
樹脂合成例X1	NB-TB/MA=50/50	5400

NB-TB: 2-メチルプロピル ビンクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート

【0071】樹脂合成例(A6)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた300ml三つ口フラスコに、2-アダマンチルプロピル ビンクロ[2, 2, 1]ヘプト-5-エン-2-カルボキシレート(NB-AdTB)9.43g、MA2.94g、TFMC7OHAA5.97g、4-メチル-2-ペンタノン10gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペンタノン7gに溶解したAIBN0.31gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後ヘキサン300mlに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂7.3gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)10900。これを樹脂A6とする。

【0072】樹脂合成例(A7)

仕込みモノマーのモル比をNB-AdTB/MA/TFMC7OHAA=40/40/20とする以外は、樹脂合成例A6と同様の操作を行い樹脂を得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)16700。これを樹脂A7とする。

【0073】樹脂合成例(A8)

冷却管、温度計、磁気攪拌子、滴下ロートを備えた100ml三つ口フラスコに、2-アダマンチルメタクリレート(2MAcMA)7.03g、TFMC7OHMA12.37g、4-メチル-2-ペンタノン10*

※gをしこみ、窒素置換を行った。その後80℃まで昇温し、4-メチル-2-ペンタノン7gに溶解したAIBN0.25gを30分かけて滴下した。その後80℃で8時間保温した。冷却後ヘキサン300mlに反応液を滴下し析出した樹脂を濾過により得た。40℃で減圧乾燥を8時間行い樹脂10.5gを得た。ポリスチレン換算重量平均分子量(Mw)24000。これを樹脂A8とする。

【0074】樹脂合成例(X2)

メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチルとα-メタクリロイロキシエーブチロラクトンを5:5のモル比(15.0g:11.7g)で仕込み、全モノマーの2重量倍のメチルイソブチルケトンを加えて溶液とした。そこに、開始剤としてアゾビスイソブチロニトリルを全モノマー量に対して2モル%添加し、80℃で約8時間加熱した。その後、反応液を大量のヘプタンに注いで沈殿させる操作を3回行い、精製した。その結果、重量平均分子量が10000の共重合体を得た。これを樹脂X2とする。

【0075】実施例1~8及び比較例1、2

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0076】

樹脂	10 部
酸発生剤: p-トリル/フェニルメチル トリフルオロメタンスルホネート	0.2 部
〔みどり化学(株)より入手した“MDS-205”〕	
ケンナー: 2, 6-ジイソプロピルアニリン	0.015 部
溶剤: アロベック リンゴモノエーテル	100 部

【0077】ヘキサメチルジシラザンを用いて23℃で20秒間処理したシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布した。プリベークは、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F、エキシマレーザー露光機(リソテックジャパン(株)から入手した“VNES-4500”)を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフラーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、120℃で60秒間のポストエクスポージャー

ベーク(PEB)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、レジストが膜抜けする最少露光量(膜抜け感度)を求め、表1の結果を得た。

【0078】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをアロベックリンゴモノエーテル溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布し、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト

膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長 * 表1に示す結果を得た。

157nmにおける透過率を、上で用いた簡易型F、エキ [0079]

シマレーザー露光機の透過率測定機能を用いて測定し、* [表1]

	樹脂	膜抜け感度	透過率	
			樹脂のみ	レジスト
実施例1	A1	2 mJ/cm ²	35 %	3%
実施例2	A2	5 mJ/cm ²	36 %	3%
実施例3	A3	3 mJ/cm ²	32 %	30%
実施例4	A4	4.5 mJ/cm ²	38 %	36%
実施例5	A5	4 mJ/cm ²	28 %	26%
実施例6	A6	2.5 mJ/cm ²	33 %	31%
実施例7	A7	3.5 mJ/cm ²	30 %	29%
実施例8	A8	1 mJ/cm ²	44 %	43%
比較例1	X1	8 mJ/cm ²	26 %	25%
比較例2	X2	3 mJ/cm ²	25 %	25%

[0080] 樹脂合成例 (A9)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100 mLフラスコに、メタクリル酸 3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル (ダイキン化成品販売(株)より入手) 10.31g、p-tert-ブトキシスチレン 17.83g、メチルイソブチルケトン 31gを仕込んだ。窒素置換を行った後に80℃に昇温し、アゾビスイソブチロニトリル 0.82gをメチルイソブチルケトン 11gに溶解した溶液を30分かけて滴下した。その後80℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール 250g、水 100gの混合溶液に反応液を注ぎ、析出した樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、濃縮することにより57.6gの樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメチルイソブチルケトン 62.8g、p-トルエンスルホン酸 3.0g、水 9.7gを加えて70℃で15時間保温した。この反応液を5回水洗を行い濃縮後、プロピレングリコールメチルエーテルアセテート 300gを加え更に濃縮し、樹脂溶液を得た。得量 85.3g。固形分 27.21%。重量平均分子量 14900。この樹脂を樹脂A9とする。

[0081] 樹脂合成例 (A10)

磁気攪拌子、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた200 mLフラスコに、メチルイソブチルケトン 28.81gを仕込んだ。窒素置換を行った後に84℃に昇温し、※

樹脂 (固形分として)

架橋剤: ヘキサメトキシメチルメラミン

酸発生剤: N-(イソプロピルスルホニルオキシ) スクシンイミド

クエン酸: 1,3-ジ(4-ビリジル)アロバン

溶剤 (樹脂持ち込み分を加えて): プロピレングリコールメチルエーテルアセテート

10 部

0.5部

1.1 部

0.0125 部

100 部

[0085] Brewer 社製の有機反射防止膜用組成物である "DUV-42" を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして、厚さ 600Å の有機反射防止膜を形成させたシリ

※別途、メタクリル酸 3-(パーフルオロ-3-メチルブ

チル)-2-ヒドロキシプロピル (ダイキン化成品販売(株)より入手) 9.89g、p-tert-ブトキシスチレン 16.92g、アゾビスイソブチロニトリル 1.97gをメチルイソブチルケトン 26.81gに溶解した溶液を1時間かけて滴下した。その後84℃に保ったまま8時間保温した。その後メタノール 247.23g、水 123.61gの混合溶液に反応液を30分かけて滴下し、得られた樹脂をメチルイソブチルケトンに溶解し、濃縮することにより67.03gの樹脂溶液を得た。この樹脂溶液にメチルイソブチルケトン 93.52g、p-トルエンスルホン酸 3.49g、水 11.26gを加えて70℃で15時間保温した。この反応液を5回水洗を行い濃縮後、n-ヘプタン 446.88g中に30分かけて滴下し、得られた樹脂をろ過、減圧乾燥を行い、樹脂を得た。得量 17.07g。重量平均分子量 4400。これを樹脂A10とする。

[0082] 樹脂X3: 日本曹達(株)製のポリ(p-ビニルフェノール) (商品名 "VP-2500") の水酸基を平均保護率20%でイソプロピル基で保護した樹脂。

[0083] 実施例9、10及び比較例3

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

[0084]

コンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.523μmとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、100℃、60秒の条件でダイレクト

ホットプレート上にてプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハに、KrFエキシマステッパー（株）ニコン製の“NSR 2205EX-128”、NA=0.55、 σ =0.8を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレート上にて105℃、60秒の条件でポストエキスポジャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のバドル現像を行った。現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べた。

【0086】実効感度：0.20 μ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0087】解像度：実効感度の露光量で分離するラ*

* インアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0088】一方、フッ化マグネシウムウェハに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをプロピレンリコールモノメチルエーテル溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1 μ mとなるよう塗布し、100℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、簡易型F、エキシマレーザ露光機（リソテックジャパン製 VUVES-4500）の透過率測定機能を用いて測定し、表2に示す結果を得た。

【0089】

【表2】

	樹脂	透過率		実効感度 (KrF)	解像度 (KrF)
		樹脂のみ	レジスト		
実施例9	A9	40%	40%	18 mJ/cm ²	0.16 μ m
実施例10	A10	39%	38%	90 mJ/cm ²	0.15 μ m
比較例3	X3	27%	27%	27 mJ/cm ²	0.16 μ m

【0090】樹脂合成例（A11）

磁気攪拌子、窒素導入管、ジムロート冷却管、温度計及び滴下ロートを備えた四つ口フラスコに、メタクリル酸2-メチル-2-アダムチル9.37g、メタクリル酸1-トリフルオロメチル-2, 2, 2-トリフルオロエチル（東京化成工業（株）より入手）9.44g、アゾビスイソブチロニトリル0.263g及びメチルイソブチルケトン40.9gを仕込み、雰囲気窒素に置換した。その後、系内に窒素を流しながらオイルバスを用いて80℃まで昇温し、約7時間保温した。冷却後、反※

※ 応液を1cm³のメタノール中に攪拌しながら滴下した。30分間攪拌した後、濾過して、白色粉末25.8gを得た。この白色粉末を、減圧下に60℃で約6時間乾燥して、8.4gの樹脂を得た。収率45%。重量平均分子量10200。これを樹脂A11とする。

【0091】実施例11及び比較例4

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2 μ mのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0092】

樹脂（固形分換算）

10部

酸発生剤：p-トリメチルフェニルトリフルオロメタンスルホネート

0.2部

（みどり化学（株）より入手した“MDS-205”）

クエン酸：ジシクロヘキシルメチルアミン

0.015部

溶剤：実施例2-ヘキサゴン

100部

比較例 プロピレンリコールモノメチルエーテル/ア-ブイロクソン(95/5)

100部

【0093】Brewer社製の有機反射防止膜用組成物である“UV-303-14”を塗布し、215℃、60秒の条件でベークして、厚さ1,600Åの有機反射防止膜を形成させたシリコンウェハに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.39 μ mとなるようにスピンコートした。レジスト液塗布後は、ダイレクトホットプレート上にて120℃、60秒の条件でプリベークした。こうしてレジスト膜を形成したウェハに、ArFエキシマステッパー（株）ニコン製の“NSR ArF”、NA=0.55、 σ =0.6を用い、露光量を段階的に変化させてラインアンドスペースパターンを露光した。露光後は、ホットプレ

ート上にて120℃、60秒の条件で60秒間ポストエキスポジャーベーク（PEB）を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のバドル現像を行った。現像後のラインアンドスペースパターンを走査型電子顕微鏡で観察し、以下の方法で実効感度及び解像度を調べた。結果を表3に示す。

【0094】実効感度：0.18 μ mのラインアンドスペースパターンが1:1となる露光量で表示した。

【0095】解像度：実効感度の露光量で分離するラインアンドスペースパターンの最小寸法で表示した。

【0096】一方、フッ化マグネシウムウェハに、先

に調製したレジスト液及び樹脂のみをブローイング乾燥機で乾燥後の膜厚が0.1 μ mとなるよう塗布し、120℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、簡易型F、エキシマレーザ*

*一露光機〔リソテックジャパン(株)から入手した“VUVES-4500”〕の透過率測定機能を用いて測定し、表3に示す結果を得た。

〔0097〕

〔表3〕

	樹脂	透過率		実効感度	解像度
		樹脂のみ	レジスト		
実施例11	A11	30%	30%	42 mJ/cm ²	0.16 μ m
比較例4	X2	25%	25%	36mJ/cm ²	0.16 μ m

〔0098〕樹脂合成例(A12)

攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに、p-アセトキシスチレン9.73g、アクリル酸t-ブチル2.56g、メタクリル酸3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成品販売(株)より入手〕7.96gとイソプロパノール13.51gを仕込んで窒素置換をし、80℃まで昇温した。別途、アソビスイソブチロニトリル0.41gをイソプロパノール6.75gに溶解した溶液を0.5時間かけて滴下した。80℃で6時間保温した後、メタノールと水の混合液中に滴下し晶析させ、濾過、乾燥し、15.69gの樹脂を得た。得られた樹脂15.69gと4-ジメチルアミノピリジン1.57gとメタノール47.07gを攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに仕込んで、還流下、15時間熟成した。冷却後、氷酢酸0.93gで中和し、水784.50g中にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥し、12.59gの樹脂を得た。重量平均分子量は37000、分散度3.72(GPC法:ポリスチレン換算)であった。これを樹脂A12とする。

〔0099〕樹脂合成例(A13)

攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた100mLフラスコに、p-アセトキシスチレン9.73g、メタクリル酸2-メチル-2-アダマンチル4.89g、メタクリル酸3-(パーフルオロ-3-メチルブチル)-2-ヒドロキシプロピル〔ダイキン化成品販売(株)より入手〕7.96gとイソプロパノール13.92gを仕込んで窒素置換をし、80℃まで昇温した。別途、アソビスイソブチロニトリル0.41gをイソプロパノール7.46gに溶解した溶液を0.5時間かけて滴下した。80℃で6時間保温した後、メタノールと水の混合液中に滴下し晶析させ、濾過し、22.08gの

樹脂を得た。得られた樹脂22.08gと4-ジメチルアミノピリジン2.21gとメタノール110gを攪拌棒、冷却管、温度計、窒素導入管を備えた300mLフラスコに仕込んで、還流下、15時間熟成した。冷却後、氷酢酸2.21gで中和し、水2000g中にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥し、11.51gの樹脂を得た。重量平均分子量は30900、分散度1.99(GPC法:ポリスチレン換算)であった。これを樹脂A13とする。

〔0100〕樹脂合成例(X4)

重量平均分子量が12600、分散度1.87(GPC法:ポリスチレン換算)のt-ブチルアクリレートとスチレンとp-ヒドロキシスチレン共重合体〔丸善石化(株)製のTSM-4〕の共重合比は、核磁気共鳴(¹³C-NMR)分光計により、約20:20:60と求められた。

〔0101〕樹脂合成例(X5)

(1)フラスコに、メタクリル酸2-アダマンチル-2-メチル24.8g(0.105mol)とp-アセトキシスチレン39.7g(0.245mol)とイソプロパノール128.6gを仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2,2-アソビス(2-メチルプロピオネート)4.84g(0.021mol)をイソプロパノール9.7gに溶かしてから滴下した。75℃で約0.5時間、還流下で約11時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘプタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシスチレン共重合体の結晶は54.1gであった。

〔0102〕(2)フラスコに、上記で得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシスチレン共重合体(30:70)53.2g(モノマー単

位として0.29モル)と4-ジメチルアミノピリジン5.3g(0.043モル)とメタノール159.5gを仕込んで、還流下、20時間熟成した。冷却後、氷酢酸3.82g(0.065モル)で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-ヒドロキシステレン共重合体の結晶は41.2gであった。また、重量平均分子量は8100、分散度1.68(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴(^{13}C -NMR)分光計により、約30:70と求められた。この樹脂を樹脂X5とする。

【0103】樹脂合成例(X6)

(1)フラスコに、メタクリル酸2-アダマンチル-2-メチル16.4g(0.07モル)とp-アセトキシステレン45.4g(0.28モル)とイソプロパノール123.6gを仕込んで窒素置換をし、75℃まで昇温した。その溶液に、ジメチル2,2'-アゾビス(2-メチルプロピオネート)4.84g(0.021モル)をイソプロパノール9.7gに溶かしてから滴下した。75℃で約0.5時間、還流下で約11時間熟成した後、アセトンで希釈し、ヘプタンにチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、得られた結晶を乾燥し*

樹脂

酸発生剤:ビス(4-tert-ブチルフェニル)メタン 10部

クエンター:トリイソブチルアルミニウム 0.52部

溶剤:乳酸エチル 0.052部

100部

【0107】実施例13及び比較例6

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂

樹脂

酸発生剤:ビス(4-tert-ブチルフェニル)メタン 10部

クエンター:2,6-ジイソブチルアルミニウム 0.52部

溶剤:メチルシロキサン 0.052部

100部

【0108】ヘキサメチルジシラザンを用いて23℃で20秒間処理したシリコンウェハーに、上で調製したレジスト液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布した。プリベークは、130℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にて行った。こうしてレジスト膜を形成したウェハーに、簡易型F、エキシマレーザー露光機(リソテックジャパン(株)から入手した"VUVS-4500")を用い、露光量を段階的に変化させてオープンフレーム露光した。露光後は、ダイレクトホットプレート上にて、140℃で60秒間のポストエキスポージャー(PEB)を行い、さらに2.38重量%テトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液で60秒間のパドル現像を行った。現像後のウェハーを目視観察して、★

*た。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシステレン共重合体の結晶は54.2gであった。

【0104】(2)フラスコに、上記で得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-アセトキシステレン共重合体(20:80)53.0g(モノマー単位として0.30モル)と4-ジメチルアミノピリジン5.3g(0.043モル)とメタノール159.0gを仕込んで、還流下、20時間熟成した。冷却後、氷酢酸3.13g(0.052モル)で中和し、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出した。その後、結晶をアセトンに溶かし、水にチャージし、晶析させ、濾過により結晶を取り出し、この一連の操作を計3回繰り返した後、得られた結晶を乾燥した。得られたメタクリル酸2-アダマンチル-2-メチルとp-ヒドロキシステレン共重合体の結晶は37.8gであった。また、重量平均分子量は約7900、分散度1.72(GPC法:ポリスチレン換算)であり、共重合比は核磁気共鳴(^{13}C -NMR)分光計により、約20:80と求められた。この樹脂を樹脂X6とする。

【0105】実施例12及び比較例5

以下の各成分を混合し、さらに孔径0.2μmのフッ素樹脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0106】

30※ 脂製フィルターで濾過して、レジスト液を調製した。

【0108】

10部

0.52部

0.052部

100部

★レジストが膜抜けする最少露光量(膜抜け感度)を求め、表4の結果を得た。

【0110】一方、フッ化マグネシウムウェハーに、先に調製したレジスト液及び樹脂のみをプロピレンリコール/メチルセリレート溶媒に溶解した液を乾燥後の膜厚が0.1μmとなるよう塗布し、130℃、60秒の条件で、ダイレクトホットプレート上にてプリベークして、レジスト膜を形成させた。こうして形成されたレジスト膜の波長157nmにおける透過率を、真空紫外分光器(日本分光製 VUV-200)を用いて測定し、表4に示す結果を得た。

【0111】

【表4】

樹脂 膜抜け感度 透過率

樹脂のみ レジスト

実施例12	A12	2.5 mJ/cm ²	30%	31%
実施例13	A13	0.5 mJ/cm ²	27%	27%
比較例5	X4	2 mJ/cm ²	24%	25%
比較例6	X5/X6=1	3 mJ/cm ²	21%	22%

【0112】

【発明の効果】本発明のレジスト組成物は、170nm以下の波長の光源、例えば波長157nmのF₂エキシマレーザーを用いた露光において、高い透過率を示し、K_r*増幅型のレジストとして、優れた性能を発揮することができる。

*F、ArF露光での解像度も高く、十分なコントラストを有するので、170nm以下の波長の光源を用いる化学増幅型のレジストとして、優れた性能を発揮することができる。

フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷	識別記号	F I	ターマード (参考)
C08K 5/00		C08K 5/00	
C08L 33/06		C08L 33/06	
33/16		33/16	
35/00		35/00	
45/00		45/00	
G03F 7/004	503	G03F 7/004	503A
			503B
7/038	601	7/038	601
H01L 21/027		H01L 21/30	502R

(31)優先権主張番号 特願2000-119397(P2000-119397)

(32)優先日 平成12年4月20日(2000. 4. 20)

(33)優先権主張国 日本(JP)

(72)発明者 宮 芳子

大阪府此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

(72)発明者 井上 博貴

大阪府此花区春日出中3丁目1番98号 住友化学工業株式会社内

Fターム(参考) 2H025 AB16 AC03 AD01 AD03 BE00

BE07 BE10 BF02 BF08 BF09

BF11 BG00 CB43 CC20 FA17

4J002 BG041 BG051 BG081 BH021

BK001 EU186 EV166 EV216

EV246 EV256 EW046 EY016

EY026 FD206 GP03

4J100 AB075 AK31R AK32R AL08P

AL08Q AL24P AL26P AR11R

BA03P BA03R BA03S BA04S

BA11P BA11R BA16R BA20R

BB01P BB03P BB12P BB18P

BC04R BC07P BC09P BC09Q

BC09R BC53P BC55R CA04

CA05 JA38